



## Oprensning af forureningen på depotet ved Høfde 42 ved hjælp af nul-valent jern

Fjordbøge, Annika Sidelmann; Kjeldsen, Peter; Petersen, Peter Alfred; Durant, Neal D.

*Publication date:*  
2007

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

### *Citation (APA):*

Fjordbøge, A. S., Kjeldsen, P., Petersen, P. A., & Durant, N. D. (2007). *Oprensning af forureningen på depotet ved Høfde 42 ved hjælp af nul-valent jern*. Miljøministeriet. Miljøprojekter Vol. 2007 No. 1198  
<http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2007/okt/oprensning-af-forureningen-paa-depotet-ved-hoefde-42-ved-hjaelp-af-nul-valent-jern/>

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# Orensning af forureningen på depotet ved Høfde 42 ved hjælp af nul-valent jern

Annika S. Fjordbøge og Peter Kjeldsen  
Institut for Miljø & Ressourcer, DTU

Peter Alfred Petersen  
COWI

Neal Durant<sup>3</sup>  
GeoSyntec

Miljøprojekt Nr. 1198 2007  
Teknologiudviklingsprogrammet for  
jord- og grundvandsforurening

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

<b>FORORD</b>	<b>5</b>
<b>SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER</b>	<b>7</b>
<b>SUMMARY AND CONCLUSIONS</b>	<b>11</b>
<b>1 INDLEDNING</b>	<b>15</b>
1.1 BAGGRUND	15
1.2 FORMÅL MED PROJEKTET	16
1.3 RAPPORTENS OPBYGNING	16
<b>2 DEPOTET PÅ HØFDE 42 - FORURENINGSSITUATIONEN</b>	<b>19</b>
2.1 BELIGGENHED	19
2.2 GEOLOGI OG HYDROGEOLOGI	19
2.3 FORURENINGSUDBREDELSEN	20
2.4 NUVÆRENDE OG PLANLAGTE TILTAG	21
<b>3 LITTERATURSTUDIE</b>	<b>23</b>
3.1 NUL-VALENT JERN - PROCESOVERBLIK	23
3.1.1 Anaerobe korrosionsprocesser og reaktivitet	23
3.1.2 Jerntyper	24
3.1.3 Faktorer af betydning for reaktiviteten	25
3.2 AFVÆRGETEKNOLOGIER BASERET PÅ NUL-VALENT JERN	26
3.2.1 Grundvandsbehandling i reaktive vægge – metoder og erfaringer	26
3.2.2 Kildeoprensning ved sedimentindblanding af nul-valent jern – metoder og erfaringer	27
3.2.3 Erfaringer med omkostninger ved anvendelsen af nul-valent jern	31
3.3 ERFARINGER MED OPRENSNING AF DEPOTET VED HØFDE 42 MED NUL-VALENT JERN	33
3.3.1 Reaktiviteten overfor Høfde 42 stoffer – viden fra internationale studier	33
3.3.2 Laboratorietest af reaktiv væg	34
3.3.3 Laboratorietest af sedimentoprensning	36
3.4 HØFDE 42 STOFFERNE	37
3.4.1 Toksicitet og fysisk-kemisk karakterisering	37
<b>4 LABORATORIEFORSØG</b>	<b>41</b>
4.1 FORMÅL OG OVERORDNET FORSØGSPLAN	41
4.2 METODER OG MATERIALER	41
4.2.1 Sedimentprøver	41
4.2.2 Batchforsøg med sediment og nul-valent jern	41
4.2.3 Kolonne-recirkulationsforsøg med sediment og nul-valent jern	42
4.2.4 Toksicitetstest	44
4.2.5 Kemiske analyser	45
4.3 RESULTATER	45
4.3.1 Stoffjernelsesrater og toksicitetsreduktion i batchforsøg som funktion af jernmængden og behandlingstiden	47
4.3.2 Stoffjernelsesrater og toksicitetsreduktion i kolonneforsøg, sammenligning med batchforsøg	52

4.4	DELKONKLUSION FRA LABORATORIETESTS	55
<b>5</b>	<b>FULDSKALAOPRENSNING AF HØFDE 42 DEPOTET MED NUL-VALENT JERN</b>	<b>57</b>
5.1	INTRODUKTION	57
5.1.1	Opsummering af de for afsnittet vigtigste resultater	57
5.1.2	Geologiske forudsætninger (kildeudbredelse)	57
5.2	ALTERNATIVE FORSLAG TIL OPRENSNING INDENFOR SPUNSET OMRÅDE	58
5.3	METODENS KRAV TIL SPUNSVÆG OG TOPMEMBRAN	58
5.4	FORVENTET EFFEKTIVITET, OPRENSNINGSTIDER OG OVERSLAGSPRISER	59
5.4.1	Effektivitet og oprensningstid	59
5.4.2	Overslagspris for oprensning med "ZVI-clay" teknologien	60
5.5	FORVENTELIGE MILJØPÅVIRKNINGER VED BRUG AF METODEN	61
5.6	PRAKTISKE FORHOLD	62
5.6.1	Gennemførelse af metoden i relation til lokale forhold	62
5.6.2	Arbejds miljø	62
5.7	POTENTIELLE "TREATMENT-TRAIN" LØSNINGER	63
5.7.1	Reinfiltration af iltet drænvand	64
5.7.2	Oprensning i jernspånebede	64
<b>6</b>	<b>FORSLAG TIL PILOTSKALAPROJEKT</b>	<b>65</b>
6.1	INTRODUKTION	65
6.2	FORMÅL MED PILOTPROJEKT	65
6.3	AKTIVITETER I PILOTPROJEKT	66
6.3.1	Afprøvning af "ZVI-clay" teknologien	66
6.3.2	Monitering af nedbrydningsprocesserne	67
6.3.3	Supplerende laboratorieforsøg	68
6.4	OVERSLAGSBUDGET FOR PILOTSKALAPROJEKT	69
<b>7</b>	<b>KONKLUSION</b>	<b>71</b>
7.1	LABORATORIEFORSØG	71
7.2	FREMTIDIGE FELTFORSØG	72
<b>8</b>	<b>LITTERATURLISTE</b>	<b>75</b>
Bilag A – Literature review of nanoscale and microscale zero valent iron applications in DNAPL source areas and plumes		
Bilag B – Kort over depotområdet		
Bilag C – Datablade for jernpartiklerne		
Bilag D – Metoder til miljøanalyser hos Cheminova A/S		
Bilag E – Analyseresultater		

# Forord

Nærværende rapport "Oprensning af forureningen på depotet ved Høfde 42 ved hjælp af nul-valent jern" er udarbejdet for Miljøstyrelsen og Ringkjøbing Amt i perioden fra februar til september 2006. Projektet blev udbudt af Miljøstyrelsen d. 10. november 2005, og er udført indenfor rammerne af Teknologiprogrammet for jord- og grundvandsforurening.

Rapporten indeholder en vurdering af egnetheden af teknologier med nul-valent jern til oprensning af sediment- og grundvandsforureningen ved Høfde 42, samt en vurdering af hvordan teknologien bedst vil kunne afprøves på lokaliteten.

Projektet er udført af en projektgruppe bestående af:

Institut for Miljø & Ressourcer (M&R):

- Peter Kjeldsen
- Annika Sidelmann Fjordbøge

COWI A/S:

- Peter Alfred Petersen
- Jarl Dall-Jepsen

GeoSyntec Consultants:

- Neal Durant

Projektet er gennemført som et samarbejde mellem de ovenstående institutioner med COWI A/S som kontraktholder. Projektets indhold er løbende blevet diskuteret imellem parterne, mens de enkelte institutioner har haft visse primære ansvarsområder.

M&R har i samarbejde med GeoSyntec stået for at indhente den nødvendige viden til rapportens litteraturstudie, mens M&R har udført projektets laboratorieforsøg. M&R og COWI har stået for udarbejdelsen af forslaget til et pilotskalaprojekt, samt til beskrivelsen af kravene og mulighederne i forbindelse med en fuldskalaoprensning.

Der har været nedsat en følgegruppe bestående af:

- Ole Kiilerich, Miljøstyrelsen
- Børge Hvidberg, Ringkjøbing Amt
- Henrik Aktor, Aktor Innovation

Der har i projektfasen været afholdt to møder med følgegruppen.



# Sammenfatning og konklusioner

I nærværende projekt blev nedbrydningen af forbindelserne i det tidligere kemikalie depot på Høfde 42 ved hjælp af nul-valent undersøgt. Der blev fundet en hurtig og fuldstændig omdannelse af parathion og malathion til langt mindre toksiske forbindelser. Samt en betydelig videre nedbrydning af mange af de nedbrydningsprodukter der er tilstede ved Høfde 42. Baseret på dette vurderes det, at der er baggrund for at kunne udføre et pilotskalaprojekt på lokaliteten. Til dette er identificeret en særlig lovende nul-valent jern teknologi, der ikke kræver en detaljeret kortlægning af den frie organiske fase.

Efterfølgende er givet en sammenfatning af de for projektet vigtigste aktiviteter og resultater.

## Baggrund og formål

På baggrund af pesticidforureningen ved det tidligere kemikaliedepot ved Høfde 42 på Harboøre Tange har Ringkjøbing Amt og Miljøstyrelsen i 2005 besluttet, at igangsætte en systematisk vurdering af forskellige afværgeteknologier overfor forureningen.

Hovedformålet med at initiere denne vurdering er at tilvejebringe den nødvendige viden om forskellige afværgeteknologier til at finde den teknisk-økonomiske optimale løsning til fjernelse af forureningen ved Høfde 42.

Nul-valent jern har gennem de seneste godt 10 år været benyttet til grundvandsoprensning ved hjælp af reaktive vægge, og gennem de seneste 4-5 år til kildeoprensning ved injektion eller opblanding af meget fine jernpartikler i de forurenede sedimenthorisonter. Med udgangspunkt heri er der på M&R blevet gennemført undersøgelser af teknologiens anvendelighed overfor forureningen på Høfde 42. Det er blevet vist, at nul-valent jern har et væsentligt potentiale for at nedbryde hovedparten af forbindelserne ved Høfde 42 med en signifikant toksicitetsreduktion som resultat.

På baggrund af disse undersøgelser har nærværende rapport til formål at vurdere nul-valent jern baserede teknologiers egnethed med speciel fokus på kildeoprensning. For at muliggøre denne vurdering har projektet indhentet viden gennem følgende delaktiviteter:

- et litteraturstudie af nul-valent jern baserede teknologier til vandbehandling og kildeoprensning med fokus på Høfde 42-stofferne
- gennemførelse af supplerende laboratorieundersøgelser, der understøtter de på DTU allerede udførte forskningsaktiviteter
- perspektivering af den opnåede viden med hensyntagen til de planlagte spredningsbegrænsende tiltag som forventes gennemført i 2006
- et forslag til et pilotprojekt til gennemførelse på feltlokaliteten, der yderligere dokumenterer metodens anvendelighed og danner grundlag for en endelig dimensionering af en fuldskalaoprensning



## Undersøgelsen

Projektet er udført med hovedvægten på en række laboratorieundersøgelser udført på M&R, der har til formål at tilvejebringe den nødvendige viden om, hvorvidt en kildeoprensning på lokaliteten vil være mulig ved tilsætningen af nul-valent jern. Til forsøgene blev anvendt en homogeniseret sedimentprøve fra lokaliteten udtaget i et hotspot. Undersøgelserne i laboratoriet består af:

- Batchforsøg til bestemmelse af reaktiviteten ved forskellige jern/sediment-forhold (0,5 g/kg; 5 g/kg; 50 g/kg) under ideelle blandingsforhold (høstforsøg)
- Kolonne recirkulationsforsøg til bestemmelse af reaktiviteten ved et relativt højt jern/sediment-forhold (50 g/kg) under mere realistiske blandingsforhold

Desuden udføres der et litteraturstudie, der i kombination med laboratorieundersøgelserne danner baggrund for en perspektivering af metodens anvendelighed på lokaliteten, herunder et forslag til yderligere undersøgelser i form af et pilotskalaprojekt inden en fuldskalaoprensning eventuelt vil kunne gennemføres.

## Hovedkonklusioner

De i laboratoriet fundne resultater kan opsummeres som følgende:

- et jern/sediment-forhold på 50 g/kg var nødvendigt for, at der indenfor en behandlingstid på omkring 3 måneder skete en betydelig masse- og toksicitetsreduktion
- mikrojernpartiklerne var de mest effektive i forbindelse med nedbrydningen af de forurenende forbindelser i begge typer forsøg
- malathion og methyl- og ethyl-parathion nedbrydes hurtigt fra høje koncentrationer til under detektionsgrænsen ( $>99\%$ ) ( $k > 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1}$ )
- en betydelig nedbrydning af p-nitrofenol ( $>90\%$ ), det dannede methyl- og ethyl-amino-parathion ( $>50\%$ ), gruppen af målte triestre ( $\sim 50\%$ ) og E-sulfotep (30-50 %) blev konstateret i forsøgsperioden.
- nedbrydningen af diestre foregår langsomt og er påvirket af, at disse forbindelser er et af de sidste led i nedbrydningsvejen af de fosforholdige forbindelser
- på grund af forsøgsusikkerhederne kan en signifikant nedbrydning af MCPA ikke fastslås, denne er dog tidligere fundet nedbrydelig i vandfasen ved kontakt med nul-valent jern

Med den rette mængde jern og behandlingstid vurderes det derfor, at langt hovedparten af forbindelserne vil kunne nedbrydes. Den væsentligste nedbrydning forventes at ske det første år, mens hovedparten af forbindelserne vil være nedbrudt i løbet af 5 år.

På baggrund af den viden der er indhentet i litteraturstudiet og laboratorieforsøgene er "ZVI-clay" teknologien vurderet til at være den bedst egnede til afprøvning på feltlokaliteten. Dette skyldes bl.a., at metoden er afprøvet med gode resultater i USA og Canada, at den fysiske opblanding af det forurenede sediment og jernet mindsker kravene til en præcis lokalisering af den fri fase på grund af den processens homogeniserende karakter, samt ikke mindst at metoden er velegnet til de lidt større jernpartikler såsom mikrojernet.

Det foreslås, at der udføres et pilotskalaprojekt med nul-valent mikrojern på lokaliteten, hvor forskellige aspekter i forbindelse med anvendeligheden og effektiviteten af "ZVI-clay" teknologien til oprensning af Høfde 42 vil kunne undersøges. Herunder nedbrydeligheden under de forhold der er specifikke for lokaliteten, nedbrydeligheden af de sværere nedbrydelige forbindelser og teknologiens metodik. Dette kan gøres på et mindre område i et hotspot, hvor der igennem projektfasen løbende vil skulle udtages prøver til monitorering af en massereduktion med tiden.

Omkostningerne for et sådant pilotskalaprojekt forventes at beløbe sig i 1.181.000 kr., mens en overslagspris for en fuldskalaoprensning af Høfde 42 vurderes at ligge i et interval fra 70-75 mio. kr.

#### Projektræsultater

Vand- og sedimentprøver fra de forskellige laboratorieforsøg blev analyseret af Cheminova A/S for op til 17 forskellige relevante forbindelser. Analyserne blev foretaget for både en kontrol og de tre jern typer.

#### Batchforsøg

For den mindste jernmængde på 0,5 g jern/kg sediment blev der efter 13 uger hverken set en signifikant massereduktion eller en toksicitetsreduktion.

For den mellemste jernmængde på 5 g jern/kg sediment blev der for mikro- og nanojern set en produktion af amino-parathion, mens der intet paraoxon blev dannet. Dette tyder på en nedbrydning af parathion under reducerede forhold. Ligeledes blev der for de to jern typer fundet en lille toksicitetsreduktion på omkring 1,3-1,4 gange. For spånejern blev der ikke set en signifikant ændring i forhold til kontrollen.

Det blev desuden observeret, at det producerede amino-parathion begyndte at blive nedbrudt mellem uge 8 og 13. Med 5 g jern/kg sediment er det dermed i en vis udstrækning muligt at få nogle af forbindelser i forureningen ved Høfde 42 nedbrudt. Nedbrydningen viste sig dog ikke at være særlig omfattende i forsøgets varighed på 13 uger.

For den største jernmængde på 50 g jern/kg sediment blev der både set en tydelig masse- og toksicitetsreduktion.

Der blev set en signifikant nedbrydning eller produktion for hovedparten af de 17 undersøgte forbindelser. De lettest nedbrydelige forbindelser er methyl- og ethyl-parathion, der nedbrydes fuldstændigt (>99 %) i løbet af forsøgets første to uger, hvilket resulterer i en produktion af methyl- og ethyl-amino-parathion. I løbet af forsøgets følgende 3 uger ses det, at det dannede amino-parathion også er nedbrydeligt (>50 %).

Blandt de lettest nedbrydelige forbindelser er desuden malathion og p-nitrofenol, der nedbrydes til detektionsgrænsen (>98 %) i løbet af forsøgets 5 uger. Ligeledes sker der en nedbrydning af E-sulfotep og triestrene (30-60 %), skønt nedbrydningen af disse foregår betydeligt langsommere.

For diestrene sker der som for amino-parathion en produktion i forsøgets første 2 uger, hvorefter de nedbrydes (op til 40 %). Denne nedbrydning er dog betydeligt langsommere end for amino-parathion og de andre

forbindelser. Det vil altså kræve en betydelig tidshorisont at få nedbrudt diestrene.

For MCPA bliver der i forsøget ikke set en signifikant nedbrydning, mens den klorerede kresol nedbrydes langsomt. Det er dog sandsynligt, at nedbrydning af MCPA vil kunne ses ved en længere behandlingstid, da den tidligere er fundet at være nedbrydelig i vandfasen ved kontakt med jernspåner, om end ikke som en af de lettest nedbrydelige.

På et overordnet plan blev det set, at toksiciteten faldt med tiden gennem de 5 uger forsøget varede. Efter 5 uger blev der set en toksicitetsreduktion på 25-50 gange afhængigt af jerntypen. Den største toksicitetsreduktion blev set ved anvendelse af mikrojern, hvilket også var tilfældet mht. en massereduktion.

### Kolonneforsøg

Kolonneforsøgene blev gennemført med samme jerntilsætning som i batchforsøgene med den største mængde jern, nemlig 50 g jern/kg sediment. Resultaterne af de to typer forsøg med samme jernmængde minder også i høj grad om hinanden. Den mest markante forskel ligger i effektiviteten af de forskellige jerntyper, samt sikkerheden af resultaterne. Hvor spånejernet faldt udenfor som det mindst effektive i batchforsøgene, da er det i kolonneforsøgene nanojern, der er mindst effektivt. Dette i en sådan grad at der for de fleste forbindelser ikke er signifikant forskel mellem kolonnen med nanojern og kontrollen.

For mikro- og spånejern nedbrydes malathion og methyl- og ethyl-parathion til under detektionsgrænsen (> 99 %) i løbet af de 11 uger forsøget varede. Produktionen af amino-parathion er dog mere moderat end i batchforsøgene, hvilket antages at skyldes at en større del er blevet nedbrudt igen.

For de resterende forbindelser ses mikrojern at være mere effektivt end spånejernet. Fælles for begge jerntyper er, at i løbet af de 11 uger nedbrydes både p-nitrofenol (40-90 %) og E-sulfotep (~50 %), mens der dannes diestre (250-300 %). Forskellen består i, at der for mikrojern også sker en signifikant nedbrydning af triestrene (>50 %).

Til forskel fra batchforsøgene med samme jernmængde synes der også at være en tendens til at MCPA langsomt nedbrydes, hvilket også er tilfælde for den klorerede kresol, der er et muligt nedbrydningsprodukt. Nedbrydningskonstanterne er dog ikke signifikante nok til at kunne fastslå en nedbrydning.

For mikro- og spånejern ses desuden en betydelig toksicitetsreduktion i samme størrelsesorden som for batchforsøgene med den tilsvarende jernmængde.

# Summary and conclusions

In this project the degradation of contaminating compounds by zero-valent iron technologies at the former chemical depot at Høfde 42 was examined. The work was prepared for the Danish EPA and the County of Ringkjøbing and performed in cooperation between Institute of Environment & Resources (E&R), COWI and GeoSyntec Consultants.

The project found that parathion and malathion were rapidly and completely transformed into less toxic compounds. Furthermore many of the degradation products present at the site were seen to be degradable as well. Based on this evidence it has been evaluated that there is basis for initiating a pilot-scale project at the site. In this connection a very promising zero-valent iron technology, which does not require a detailed mapping of the organic phase, has been identified. In the following a summary of the most important activities and results is given.

## Background and Purpose

Based on the pesticide contamination at the former chemical depot at Høfde 42, the County of Ringkjøbing and the Danish EPA have decided to initiate a systematic assessment of different remediation technologies.

The main purpose of this assessment is to gain sufficient knowledge about the remediation technologies, which will enable the selection of the technically and economically best solution.

For the last 10 years zero-valent iron has been used for groundwater remediation in permeable reactive barriers, and during the last four to five years injection or admixing of fine iron particles has been used for source remediation. Based on this, E&R has performed experiments with zero-valent iron and the compounds present at Høfde 42. It was found the zero-valent iron has a significant potential for degrading most of the compounds with a significant reduction in mass and toxicity as a result.

Hence the purpose of this report is to evaluate the usability of the zero-valent iron technologies for remediation of the site with emphasis on source remediation. In order to do so the following activities were carried out:

- a literature study on zero-valent iron technologies for groundwater- and source remediation with special focus on the compounds at Høfde 42
- performance of experiments in the laboratory to support the experiments already performed at E&R
- putting the knowledge gained into perspective with regard to utilisation at the site, taking the already planned activities at the site into consideration
- a suggestion for a pilot-scale project at the site, which will further document the usability of the technology and enable the final dimensioning of a full-scale remediation project at the site

## Activities

The main focus in the project has been the experiments performed at E&R. For these a homogenized sediment sample taken from a hotspot at the site was used. The experiments carried out were as follows:

- Batch tests for determination of reactivity using different iron-to-soil ratios (0.0005, 0.005, and 0.05) under ideal mixing conditions
- Column recirculation tests for determination of reactivity at a relatively high iron-to-soil ratio (0.05) under more realistic mixing conditions.

Furthermore a literature study was performed, which in combination with the experiments constitutes the basis for the assessment of the usability of the technology at the site; hereunder a suggestion for further experiments in the form of a pilot-scale project before a full-scale remediation is carried out.

#### Main conclusions

The results obtained from the experiments can be summarised as follows:

- an iron-to-soil ratio of 0.05 was necessary in order to gain a significant mass and toxicity reduction during the three months of experiments
- microscale iron particle were the most efficient for degrading the compounds in both types of experiments
- malathion and methyl and ethyl parathion are all degraded rapidly from high concentrations to below the detection limit ( $k > 6.0 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) (>99 %)
- a significant degradation of p-nitrophenol (>90 %), the produced methyl and ethyl amino-parathion (>50 %), the group of analysed triesters (>50 %) and E-sulfotep (30-50 %) was found
- a slow degradation of diesters when the mother compounds were gone
- a significant degradation of MCPA could not be determined. However the compound has been found to be degradable in earlier experiments.

It is assessed that with the right amount of iron and sufficient time for reaction most of the contaminating compounds can be degraded within five years, during which the most significant degradation will take place during the first year. Furthermore it has been concluded that the “ZVI-clay” technology will be the best suited for testing on the site. One significant reason for this is that the method has been successfully tested abroad, it does not require a precise location of the contaminating organic phase and it is suitable with micro-scale iron.

#### Results

The water and sediment samples were analysed for 17 relevant compounds by Cheminova A/S.

#### Batch tests

For the smallest amount of iron at 0.5 g iron/kg sediment a significant reduction of mass or toxicity was not seen after 13 weeks, while a small reduction was seen using the intermediate amount of iron at 5 g iron/kg sediment.

For the largest amount of iron at 50 g iron/kg sediment a significant reduction of mass and toxicity was seen. It was found that a significant degradation or production could be seen for most of the 17 compounds. The most rapidly degradable compounds were methyl and ethyl parathion. These were

degraded completely (>99 %) during the first two weeks of the experiment with a production of methyl and ethyl amino-parathion as a result. During the next three weeks of the experiment the produced amino-parathion was shown to be degradable as well (>50 %), though the degradation was slower.

Malathion and p-nitrophenol were also found among the most easily degradable compounds, as these were degraded to the detection limit (>98 %) within five weeks. E-sulfotep and the group of triesters were also degraded (30-60 %) although not as rapidly as the other compounds.

As is the case for amino-parathion the group of diesters are also produced during the first two weeks where after they are degraded (up to 40 %). However, this degradation is rather slow compared to the other compounds. A significant time horizon will therefore be necessary in order to ensure the diesters are degraded.

For MCPA a significant degradation could not be confirmed, while the chlorinated cresol degraded slowly. Since MCPA was found to be degradable in the aqueous phase in earlier experiments, it is believed that with more time for reaction the compound will also be degraded.

With regard to toxicity, this has been reduced 25-50 times within the five week period. How large the reduction was depended upon the type of iron used. The most efficient reduction was seen using microscale iron, which was also the case with regard to mass reduction.

#### Column tests

The column tests were set up using 50 g iron/kg sediment as in the batch tests with the largest amount of iron. Hence the results of the column tests were seen to resemble the results of these batch tests. The most significant difference was the efficiency of the iron types, along with the certainty of the results. While granular iron was the less efficient type of iron in the batch tests, the nanoscale iron was the less efficient type of iron in the column tests. In fact nanoscale iron was so inefficient that a difference between this column and the control could hardly be seen.

For the microscale and granular iron a degradation of malathion and methyl and ethyl parathion to below the detection limit (>99 %) was seen within 11 weeks. However, not as much amino-parathion was produced, which indicates a higher degree of degradation had taken place.

For the rest of the compounds the degradation was seen to be more efficient using microscale iron than when using granular iron. For both types of iron, p-nitrophenol (40-90 %) and E-sulfotep (~50 %) were degraded during the 11 weeks, while diesters were produced (250-300 %). The main difference was seen for the group of triesters, which were significantly degraded (>50 %) when using microscale iron but not when using granular iron.

The toxicity reduction was also similar to the one found in the batch tests with the same amount of iron, with a reduction of up to 55 times.



# 1 Indledning

## 1.1 Baggrund

I 1953 fik Cheminova A/S tilladelse til at udlede spildevand med restprodukter fra deres produktion af insekticider til en klitgryde nord for Høfde 42 på Harboøre Tange. Denne tilladelse blev i 1957 udvidet til at gælde deponering af fast affald. Anvendelsen af depotet ophørte i 1962. Inden da deponerede landbrugsministeriet i 1961 40 tons bekæmpelsesmidler i depotet /1/.

I 1981 foranstaltede Miljøstyrelsen en fjernelse af depotet, hvor der blev bortgravet 1200 tons kemikalier, mens omkring 120 tons kemikalier blev efterladt /2/.

Den 31. januar 2000 blev der af Kystdirektoratet konstateret "Cheminova-lugt" ved Høfde 42. Kystdirektoratet kontaktede Ringkjøbing Amt, der i vandprøver fandt et indhold af flere stoffer, som kunne stamme fra det tidligere depot. Dette har ført til adskillige undersøgelser af lokaliteten /1/.

I 2005 har Ringkjøbing Amt og Miljøstyrelsen besluttet at igangsætte en systematisk vurdering af forskellige afværgeteknologier overfor forureningen ved Høfde 42. Dette arbejde udføres indenfor rammerne af Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening.

Gennem de seneste 10 år har nul-valent jern været benyttet til grundvandsoprensning af især klorerede opløsningsmidler ved hjælp af reaktive vægge /3/ og gennem de seneste 4-5 år til kildeoprensning af klorerede opløsningsmidler ved injektion eller opblanding af meget fine jernpartikler i de forurenede sedimenthorisonter /4/.

En litteraturgennemgang har vist at flere af Høfde 42-stofferne er dokumenteret nedbrydelige med nul-valent jern. Med udgangspunkt heri er der på M&R indenfor de sidste to år blevet gennemført to eksamensprojekter /5, 6/. I det første blev forskellige afværgeteknologiers anvendelighed overfor forureningen på Høfde 42 undersøgt, mens det andet udelukkende undersøgte brugen af nul-valent, der viste sig at være den mest lovende af de tidligere undersøgte teknologier.

Det er blevet eftervist at nul-valent jern har et væsentligt potentiale for at nedbryde forbindelserne i forureningen ved Høfde 42. Det blev fundet, at 20 af 23 målte forbindelser blev nedbrudt til under detektionsgrænsen. For de mest toksiske forbindelser foregik nedbrydningen hurtigt, svarende til halveringstider på 2-15 min under forhold svarende til forholdene i en permeabel reaktiv væg. I forsøgene blev der desuden påvist dannelse af mindre toksiske og mere mobile nedbrydningsprodukter (bl.a. methyl- og ethyl-amino-parathion) som også blev nedbrudt i jernkolonnen. Samtidig så man en signifikant toksicitetsreduktion. Det nul-valente jern havde meget lav reaktivitet overfor visse di- og triestre, alle stoffer med en lav toksicitet.



Helt ny international forskning har vist at kviksølv, der også er påvist i signifikante koncentrationer ved Høfde 42, kan tilbageholdes i permeable reaktive vægge indeholdende nul-valent jern /7/.

Ud fra de gennemførte studier kan det konkluderes, at teknologier baseret på nul-valent jern har et betydeligt potentiale for at kunne oprense depotet ved Høfde 42, således at der opnås betydelige massereduktioner og samtidig meget signifikante reduktioner i vandets toksicitet.

## 1.2 Formål med projektet

Projektets overordnede formål er at tilvejebringe den tilstrækkelige og nødvendige viden til bestemmelse af den teknisk-økonomiske optimale løsning til fjernelse af forureningen i sediment og grundvand ved Høfde 42. Nærværende projekt har til formål at vurdere egnethed af teknologier baseret på nul-valent jern med speciel fokus på kildeoprensning.

For at opfylde formålet med projektet er kendt viden om teknologien indsamlet og beskrevet, herunder:

- princip og mekanismer i forbindelse med teknologiens nedbrydningsprocesser
- rensningseffektivitet, restforurening og biprodukter
- principperne i forskellige oprensningsmetoder
- økonomioversigt for teknologien
- referencer til tidligere anvendelser

Litteraturstudiet er blevet suppleret med gennemførelse af laboratorieundersøgelser af de forurenende forbindelsers nedbrydelighed. Dette er gjort for at muliggøre en vurdering af rensningseffektiviteten og restforurening af de for lokaliteten specifikke forbindelser.

Desuden er der givet en vurdering af teknologiens anvendelighed på lokaliteten, herunder:

- effekt på og krav til spunsvæg og topmembran
- miljøpåvirkning i relation til de omgivende naturarealer
- arbejdsmiljø
- et overslag af den nødvendige længde af oprensningsperioden
- overslagspris for fuldskalaoprensning
- økonomi og aktiviteter i et eventuelt pilotprojekt

## 1.3 Rapportens opbygning

Projektet er opbygget i henhold til de opstillede delformål og omfatter således en teoretisk del bestående af en gennemgang af litteraturen, en praktisk del bestående af laboratorieundersøgelser, og en perspektiverende del med diskussion af nul-valent teknologier i en fuldskala sammenhæng herunder forslag til yderligere undersøgelser i form af et pilot-feltprojekt.

Litteraturundersøgelsen har taget udgangspunkt i en gennemført litteratursøgning og rapportering udført i forbindelse med et eksamensprojekt /6/, idet litteraturundersøgelsen er udvidet med nye søgninger og beskrivelser. Litteraturundersøgelsen har fokuseret på følgende punkter:

- Procesoverblik for nul-valent jern (korrosionsprocesser, reaktivitet, jern typer, influerende faktorer på reaktivitet og effektivitet)
- Afværgeteknologier baseret på nul-valent jern (reaktive jernvægge, kildeoprensning ved sedimentindblanding med nul-valent jern, felterfaringer, økonomi)
- Overblik over eksisterende erfaringer fra DTU projekter om nul-valent jern baseret oprensning på Høfde 42 depotet
- Høfde 42 stofferne (toksicitet og fysisk-kemisk karakterisering)

Formålet med de udførte laboratorieforsøg var at frembringe yderligere viden om mulighed for en kildeoprensning af hotspot-områder ved tilsætning af jernpartikler til de forurenede sedimenthorisonter. Den viden, der allerede er opnået for grundvandsbehandling i reaktive barrieresystemer, anses for tilstrækkeligt i nærværende 1. fase. Laboratorieforsøgene bestod i:

- Batchforsøg til bestemmelse af reaktiviteten ved lave jern/sediment-forhold under ideelle blandingsforhold (høstforsøg)
- Kolonne-recirkulationsforsøg til bestemmelse af reaktiviteten ved højere jern/sediment-forhold under mere realistiske blandingsforhold (modificeret DTU-udviklet kolonneudvaskningstest).

Forsøgene havde alene til formål, at vurdere reaktiviteten ved tilsætning af nul-valent jern, idet en undersøgelse af metoder til effektiv opblanding af jern i sedimentet ikke kunne udføres på denne skala og således ligger udenfor et 1.fase-projekts økonomiske og tidsmæssige rammer.

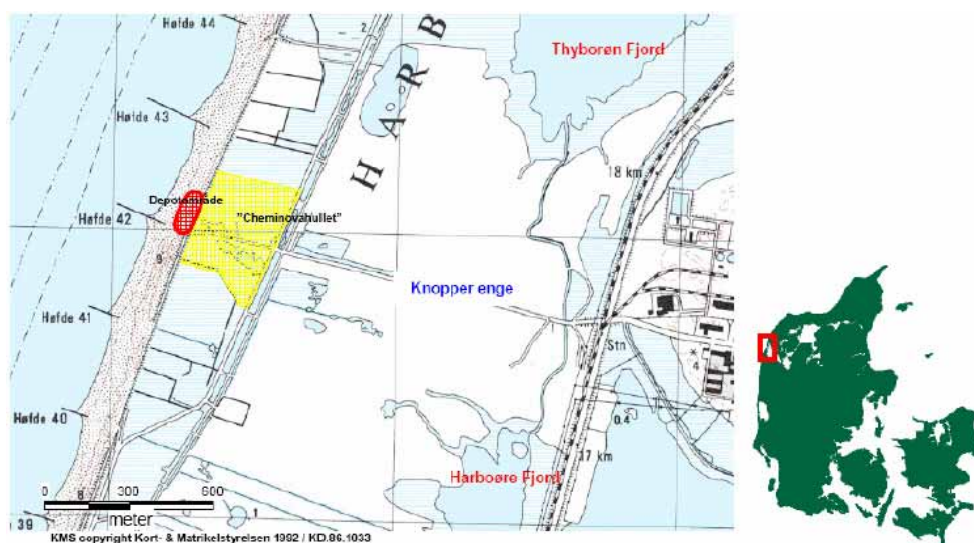
Baseret på litteraturundersøgelsen og de udførte laboratorieforsøg er der givet bud på hvorledes metoden vil kunne anvendes til en fuldskalaoprensning af den forurenede lokalitet. Herunder forslag til udførelsen af et pilotprojekt.



## 2 Depotet på Høfde 42 - forureningssituationen

### 2.1 Beliggenhed

Feltlokaliteten er beliggende 1,5 km vest for Cheminova A/S nær Høfde 42 på Harboøre Tange i Ringkjøbing Amt. Et oversigtskort over området er givet i figur 2.1.1.



Figur 2.1.1: Oversigtskort over feltlokaliteten /8/.

### 2.2 Geologi og hydrogeologi

Det forurenede grundvandsmagasin på Harboøre Tange er afgrænset nedadtil af et lerlag – fjordleret. Fjordleret består af postglaciale aflejringer fra sidst i den Holocæne periode og har en mægtighed på 8-21 m /1/. På selve feltlokaliteten er oversiden af fjordleret fundet i kote -8,5 m til -10,2 m /9/, mens terræn for det tidligere depot er i kote 5,5 m /2/. Over fjordleret er en lagserie der hovedsageligt består af marint aflejret sand, hvor kornstørrelsen aftager gradvist med dybden /1/. Indskudt i lagserien er et ler/gytjelag med overfladen i kote -1,5 m til -3,6 m og en mægtighed på 0,1-0,5 m.

Grundvandsmagasinet er præget af at være beliggende i et kystnært område, hvor ferskvand og havvand mødes i magasinet, og tidevandsvariationerne påvirker grundvandsstrømningen /9/. Den gennemsnitlige kote for grundvandsspejlet er i 0,9 m /1/. At kornstørrelsen af sedimenterne aftager med dybden i den geologiske lagserie betyder, at også den hydrauliske konduktivitet aftager med dybden. På feltlokaliteten er der fundet en gennemsnitlig hydraulisk konduktivitet på  $3 \cdot 10^{-4}$  m/s /9/.

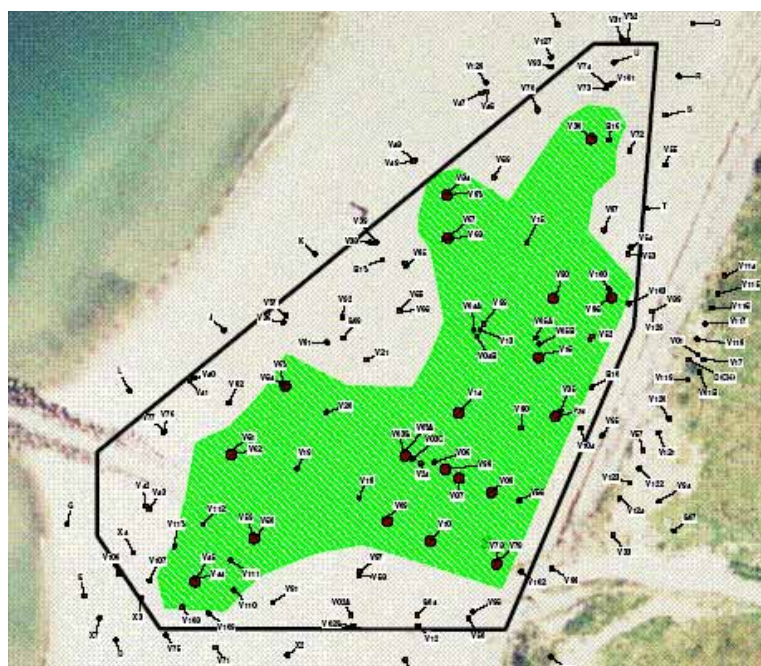
Vandstanden omkring Harboøre Tange varierer med tidevandet og som følge af vindens retning og styrke. Størst variation findes der i Vesterhavet, hvor vandstanden varierer op til 3 m, dog normalt kun 40-60 cm. I de

inddæmmede fjorde (Harboøre Fjord og Thyborøn Fjord) er variationen op til 80 cm, dog normalt kun op til 15 cm. Som følge heraf er grundvandsstrømningerne i området ret komplekse. Det kan dog generelt konkluderes, at de varierende vandstande medfører, at der ved ekstreme højvandssituationer i Vesterhavet kan sive grundvand fra det tidligere klitdepot på stranden igennem havdiget og ind i engarealerne. Efter højvandssituationen sker det modsatte, og en forhøjet mængde grundvand vil sive fra det tidligere depot ud i Vesterhavet /1/.

### 2.3 Forureningsudbredelsen

Det tidligere depot er det mest forurenede område på lokaliteten. Der er fundet fri organisk fase i magasinet bestående hovedsageligt af organofosfaterne methyl- og ethyl-parathion /10/. Desuden er lokaliteten forurenet med nedbrydningsprodukter af disse insekticider, samt rester af andre pesticider og kviksvovl fra bejdsemidler til korn. Alt i alt er over 40 forbindelser vurderet til at være relevante at inddrage i en miljørisikovurdering /11/. Udover organofosfaterne er det eneste pesticid, der findes i betydelige mængder, MCPA, der er et herbicid. Som nedbrydningsprodukter af MCPA er der en række (klorerede) kresoler tilstede i magasinet, hvor det især er 4-kloro-kresol, der er til stede i høje koncentrationer /8/.

Den frie organiske fase er hovedsageligt fundet over det indskudte gytjelag, hvor den frie fase har samlet sig i fordybninger i overfladen /9/. Dette skyldes at pesticiderne generelt har en densitet på omkring  $1,1-1,5 \text{ g/cm}^3$ , hvorved der er tale om en DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids) forurening /2/. Den horisontale afgrænsning af forureningen er ret godt fastlagt, hvorimod spredningen af fri fase i det forurenede område er mere usikker. I figur 2.3.1 ses de borer hvor fri fase er observeret. På baggrund af dette har NIRAS A/S givet et bud på det område, hvor den frie fase muligvis er udbredt, hvilket er et område på omkring  $11.000 \text{ m}^2$  /12/. Der er dog flere områder hvor vurdering har en betydelig usikkerhed, såsom i det nordlige hjørne hvor der kun er observeret fri fase i én boring.



Figur 2.3.1: Vurdering af området med fri organisk fase (lysegrønt), samt målinger af den fri fase (røde cirkler) /12/.

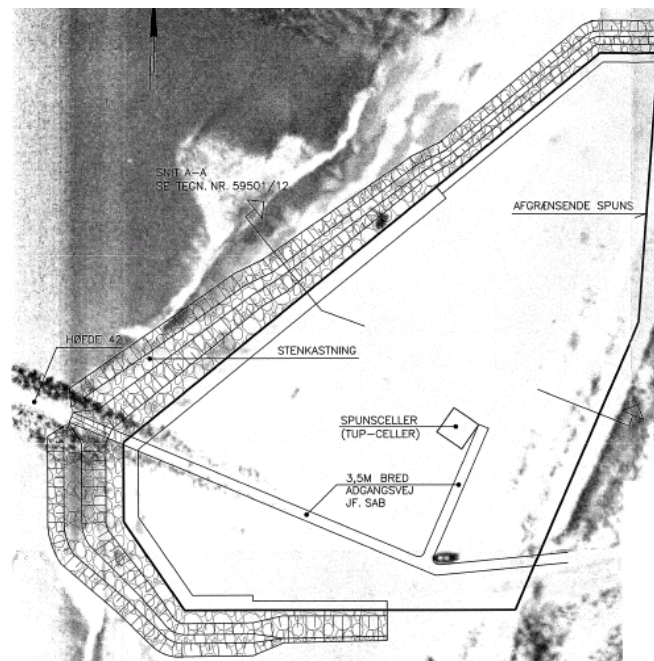
Sedimentforureningen med den frie organiske fase resulterer i, at også grundvandet i området forurenes, når forbindelserne i den organiske fase opløses i grundvandet. Som følge af dette og de gældende grundvandsstrømninger spreder det forurenede grundvand sig i området og forurener de omkringliggende arealer og Vesterhavet.

Det er blevet vurderet, at der hvert år er sivet flere kilogram parathion ud i Vesterhavet, mens den tilsvarende udsivning af nedbrydningsprodukterne EP2- og MP2-syre er på et par tons /9/.

#### 2.4 Nuværende og planlagte tiltag

Efter årtusindskiftet er forskellige metoder til oprensning af forureningen på feltlokaliteten blevet overvejet. For at få fjernet forureningen kan den enten behandles in situ eller bortgraves. Fælles for flere af afværgemetoderne er, at de kræver etablering af en spunsvæg omkring forureningen. Dette tiltag kan sammen med en membran, der forhindrer infiltration af uforurennet vand, i sig selv fungere som en relativ billig passiv løsning på forureningsproblemet i en kortere tidsperiode. Forureningen vil ikke blive fjernet, men indkapslet, så den ikke spreder sig yderligere til det omkringliggende område og Vesterhavet /2/.

I 2004 fremlagde Ringkjøbing Amt en plan for afværgeforanstaltninger, der omfattede en 600 m lang og 14 m dyb spunsvæg, der er blevet vurderet til at indspunse 98 % af forureningen på stranden ved Høfde 42 /13/.



Figur 2.4.1: Skitse af den planlagte spunsvæg og celler til udførelse af pilotprojekter /14/.

Spunsvæggen har en forventet levetid på 15 år, da korrosionen i området vil være høj som følge af den lave pH-værdi. Etableringen af denne spunsvæg og membranen er gennemført i sommeren og efteråret 2006. Herved er der blevet indspunset et område på omkring 20.000 m<sup>2</sup> fra kote + 3 m ned til omkring kote - 11 m. I 2006 er den tekniske og økonomiske anvendelighed af 6 forskellige afværgemetoder desuden blevet undersøgt, hvoraf udvalgte metoder vil blive afprøvet i pilotforsøg med forventet start i 2007 /13/.

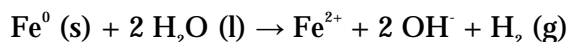


## 3 Litteraturstudie

### 3.1 Nul-valent jern - procesoverblik

#### 3.1.1 Anaerobe korrosionsprocesser og reaktivitet

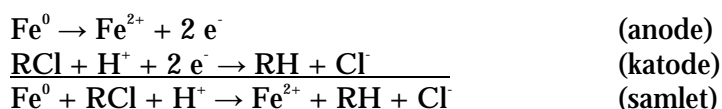
Nul-valent jern kan resultere i en fjernelse af de forurenende organiske forbindelser på flere måder, hvor den mest ønskværdige mulighed består i kemisk nedbrydning. Reaktionen i forbindelse med den kemiske nedbrydning er baseret på anaerob jernkorrosion, som vil forløbe når de forurenende forbindelser kommer i kontakt med det nul-valente jern. Den anaerobe jernkorrosion er givet ved:



Processen fører til dannelsen af brintgas, der vil boble af vandet, samt dannelsen af hydroxylioner, der vil forårsage en stigning i pH. Denne stigning vil afhænge af vandets bufferkapacitet. Stigningen i pH kan resultere i udfældninger af forskellige forbindelser på jernoverfladen (f.eks.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ) og reducere effektiviteten af jernet /3/.

Ikke alle enkelthederne ved nedbrydningsmekanismerne under tilstedeværelse af nul-valent jern er detaljeret kendt, og de varierer fra forbindelse til forbindelse. Den overordnede proces er, at de elektroner der frigives ved oxidationen af jernet bruges til at reducere de forurenende forbindelser.

Som eksempel kan gives en forurening af klorerede alifater, betegnet  $\text{RCl}$ , hvilket giver følgende reaktioner:



De samme processer kan forløbe ved brug af andre nul-valente metaller end jern. En blanding af jern med andre metaller, såsom nikkel eller palladium, har vist sig at øge nedbrydningen af de klorerede forbindelser. Der er desuden blevet observeret en mere fuldstændig nedbrydning. En årsag til dette kan være, at det andet metal virker som en katalysator. Katalysatoren accelererer den kemiske proces, ved at muliggøre en alternativ reaktionsvej med en lavere aktiveringsenergi. Men siden jern er kommercielt tilgængeligt, relativt billigt og udgør en lille belastning for miljøet er dette metal blevet det foretrukne /15/.

I en permeabel reaktiv jernvæg ændrer reaktionskinetikken for nedbrydningen sig generelt gennem væggenes levetid, således at hastigheden af nedbrydningen aftager med tiden. I starten af den reaktive vægs levetid er det især koncentrationen og tilgængeligheden af forureningen, der er den begrænsende faktor. Senere bliver frigivelsen af elektroner fra jernoverfladen, der er den begrænsende faktor efterhånden som jernoverfladen passiveres /16/.



Nedbrydningskinetikken simplificeres ofte til pseudo-1. ordens kinetik, og kan derfor beskrives ved:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \cdot C \quad \Rightarrow \quad C_t = C_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

hvor  $C_0$  er startkoncentrationen,  $C_t$  er koncentrationen til tiden  $t$  og  $k_1$  er den observerede nedbrydningskonstant for forbindelsen /17/.

### 3.1.2 Jerntyper

De forskellige nul-valente jerntyper som anvendes, inkluderer jernspåner og jernpartikler i mikro- og nanostørrelse, hvor især nanopartiklerne ofte er bimetalliske. Grundet de forskellige egenskaber der er tilknyttet jerntypens størrelse, så anvendes jernspånerne hovedsageligt i reaktive vægge til oprensning af en forurenede fane, mens jernpartiklerne bruges til kildeoprensning, da de er anvendelige i forbindelse med afværgeteknologier baseret på injektion og har et relativt stort reaktivt overfladeareal.

Der findes en lang række forskellige jernfabrikanter, og dermed også mange slags jernprodukter indenfor hver af de tre overordnede typer. De forskellige jernprodukter har forskellige karakteristika, og nedbrydningen af forurening vil dermed afhænge af hvilket produkt der anvendes. Dette kan ikke alene skyldes forskelle i størrelse og overfladeareal, men også forskelle i indholdet af diverse sporstoffer i jernproduktet såvel som forskellige strukturer i materialernes opbygning.

I tabel 3.1.1 er givet eksempler på det specifikke overfladeareal og partikelstørrelsen for de tre jerntyper, der er blevet anvendt i laboratoriet. Disse er jernspåner fra Gotthart Maier, mikrojern (CMS pulver) fra Höganäs AB og nanojern (RNIP opslæmning) fra Toda Kogyo Corporation. En prøve af hver jerntype kan ses i figur 3.1.1.

Tabel 3.1.1: Det specifikke overfladeareal og den overvejende kornstørrelse for tre jernprodukter.

	Nanojern (RNIP)	Mikrojern (CMS)	Spånejern (Gotthart Maier)
Specifikt overfladeareal [ $m^2/g$ ]	39	0,5	0,5
Overvejende partikelstørrelse	20-30 nm	45 $\mu m$	0,2-2 mm



Figur 3.1.1: Prøver af tre forskellige jernprodukter. Til venstre spånejern, i midten mikrojern og til højre opslæmningen med nanojern.

Information om en række andre nano- og mikrojernpartikler kan ses i bilag A.

### 3.1.3 Faktorer af betydning for reaktiviteten

Hastigheden hvormed nedbrydningen forløber afhænger af forureningen, jernproduktet, samt forholdene i magasinet. Af faktorer med betydning for reaktiviteten kan nævnes mineraludfældning, jernets overfladeareal og partikel størrelse, magasinets pH-værdi og temperatur, samt eventuelle biologiske processer.

Mineraludfældning og dermed grundvandsgeokemien er en af de mest betydende faktorer, der nedsætter reaktiviteten af jernet i en reaktiv væg. Dette skyldes, at udfældede mineraler såsom  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeCO}_3$  og  $\text{FeOH}_2$  kan danne en fysisk barriere mellem den forurenede vandfase og den reaktive nul-valente jernoverflade, hvilket forhindrer transporten af forurenede stoffer til jernoverfladen, da de reaktive steder på jernoverfladen tildækkes /18/. Da feltlokaliteten er kystnær er indholdet af ioner i vandet højt i forhold til ferskvand, især af  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  og  $\text{SO}_4^{2-}$ . Da organofosfaterne desuden indeholder S-bindinger, som kan brydes ved nedbrydning af forbindelserne, vil der være en øget sandsynlighed for en del sulfidudfældninger med jernet på lokaliteten. Ved tilstedeværelsen af sulfat-reducerende bakterier vil jernet dog ofte bruges som elektrondonor for bakterierne, mens det dannede sulfid vil kunne udfælde med andre kationer, såsom forskellige tungmetaller /19/.

Mineralerne kan desuden tilstoppe porerne i en reaktiv væg og derved nedsætte dens porøsitet. Selv i det tilfælde hvor nedsættelsen af porøsiteten ikke påvirker den reaktive jernvægs overordnede hydrauliske konduktivitet betragteligt, da kan en tilstopning af porerne ske således, at homogeniteten af væggen påvirkes. Dette kan medføre, at der udvikles foretrukne strømningsruter gennem væggen, hvorved den del af væggen der udnyttes effektivt nedsættes /18/. Da dette forkorter den gennemsnitlige opholdstid i den reaktive zone, vil det være nødvendigt med en forholdsvis tyk reaktiv jernvæg på grund af den kortere reaktionstid per meter væg. En kraftig udfældning i den permeable reaktive jernvægs indløbszone vil i værste fald kunne betyde, at det forurenede grundvand strømmer uden om den reaktive zone /20/.

Ved anvendelse af jernpartiklerne til kildeoprensning er advektion af størst betydning i forbindelse med selve spredningen af partiklerne efter en eventuel injektion. Efterfølgende vil det hovedsageligt være diffusion, der er den betydende transportproces i forbindelse med en nedbrydning af forureningen. Mineraludfældningen vil derfor ikke have helt den samme betydning ved anvendelsen af nul-valent jern til en kildeoprensning, som ved oprensningen af den forurenede fane i en reaktiv væg.

At pH værdien påvirker reaktiviteten skyldes især dens indvirkning på mineraludfældningen. Men et andet vigtigt aspekt er, at korrosionsprocesserne forløber hurtigere ved lave pH værdier. Dette vil for den reaktive væg resultere i en øget nedbrydning ved lave pH værdier /20/. Ved anvendelsen af nanopartikler i et surt grundvandsmagasin vil den hurtigere korrosion kunne få betydning for partiklernes levetid /21/. Der vil dermed være en risiko for, at partiklerne bortkorroderes før der opnås den ønskede effekt i forbindelse med fjernelse af forureningen.

En meget afgørende parameter for reaktiviteten er jernmaterialets overfladeareal og dermed mængden af reaktive pladser, idet jernmaterialer med et stort specifikt overfladeareal alt andet lige giver en lavere halveringstid /3/. Hvis der er en for lille mængde jern i forhold til koncentrationen af

forureningen, og dermed relativt få reaktive pladser, så kan der opstå konkurrence om disse pladser på overfladen. I en forurening med adskillige forbindelser er det ikke dem alle, der vil reagere lige hurtigt, siden forbindelserne har forskellige affiniteter for at udnytte jernoverfladen til reduktion. De stoffer med den laveste affinitet vil derfor blive udkonkurreret og nedbrydes langsommere end dem med den højeste affinitet, eller eventuelt slet ikke nedbrydes /22, 23/. En betydelig mængde jern er derfor alt andet lige at foretrække, dog er det økonomisk ikke ønskeligt at dimensionere en permeabel reaktiv jernvæg større end nødvendigt.

En sidste faktor, der skal nævnes at påvirke nedbrydningsprocesserne, er temperaturen, da kemiske reaktioner alt andet lige forløber hurtigere ved højere temperaturer. Observationen fra felten giver et fald i nedbrydningskonstanten på en faktor 2–2,5 ved et skift fra laboratorieforhold med temperaturer på 20–25 °C til feltforhold med temperaturer på 8–10 °C /24/.

### 3.2 Afværgeteknologier baseret på nul-valent jern

#### 3.2.1 Grundvandsbehandling i reaktive vægge – metoder og erfaringer

Til grundvandsbehandling bruges der især to typer reaktive vægge: den kontinuerede væg og "funnel-and-gate" systemet. Desuden benyttes processen i jernspånefiltre, der renser oppumpet grundvand på den forurenede lokalitet.

Den kontinuerede væg er det mest brugte design, og dens udbredelse i magasinet strækker sig over hele den forurenede fanes bredde og dybde, og kan eventuelt være forankret i et impermeabelt lag afhængigt af forureningsudbredelsen. Væggen etableres oftest vinkelret på strømningsretningen. I designet er det vigtigt at den hydrauliske ledningsevne i den reaktive væg er større end ledningsevnen af materialet i magasinet, da grundvandet ellers kan strømme udenom væggen /3/.

Et alternativ til den kontinuerede væg er funnel-and-gate systemet, hvor vandets strømning styres ved etablering af impermeable vægge (funnels) i kombination med reaktive vægge (gates). Herved ledes forureningsfanen via "funnels" gennem den reaktive zone. Denne metode kan bruges, hvis forureningsfanen er for udbredt til, at det er økonomisk attraktivt at bruge reaktivt materiale i hele bredden. Til gengæld vil den øgede strømningshastighed igennem væggen resultere i en kortere opholdstid i den reaktive væg, der derfor skal være tykkere. En fordel ved designet er, at det er mindre følsomt overfor en eventuelt forringelse af jernmaterialets hydrauliske ledningsevne over tiden /3/.

Som et alternativ til aktiv kulfiltre til behandling af oppumpet grundvand, kan der benyttes et jernspånefilter, hvori forureningen nedbrydes i stedet for at sorberes. Da jernspånefiltre er betydeligt mere pladskrævende end kulfiltre, og dyrere i anlæg, har jernspånefiltre ikke været benyttet i særlig høj grad /25, 26/.

I praksis har processen været udnyttet ved etablering af reaktive vægge i grundvandszonen ved adskillige lokaliteter. Det er firmaet EnviroMetal Technologies i Canada, der har patenteret teknologien, og som medvirker i de fleste feltprojekter. Den første kommercielt konstruerede reaktive væg blev etableret i Sunnyvale i Californien i 1995. Siden er der blevet etableret over

100 reaktive vægge verden over, med hovedparten i USA. Væggene er især anvendt i forbindelse med nedbrydning af klorerede forbindelser såsom PCE og TCE, men også til nedbrydning eller udfældning af en række andre stoffer såsom nitroaromatiske forbindelser, diverse pesticider, nitrat, sulfat og Cr(VI) /22, 27, 28, 29, 30/.

Der er også gjort erfaringer med etableringen af reaktive vægge i Danmark bl.a. i forbindelse med Teknologiudviklingsprogrammet. En oversigt over lokaliteter hvor afværgeteknologien er anvendt i Danmark kan ses i tabel 3.2.1.

Tabel 3.2.1: Oversigt over anvendelsen af reaktivt jern som afværgeteknologi i DK /3/.

Lokalitet	Type	Forbindelser	Status
Godsbanegården, København	Kontinuert	Cis-1,2-DCE	Fuldskala
Haardkrom, Kolding	Kontinuert	TCE, Cr(VI)	Lab/fuldskala
VAPOKON, Søndersø	Funnel-and-gate	PCE, TCE, DCE, TCA	Lab/fuldskala
Lyndby Rens, Lundby	Filter	PCE	Pilotskala

Der er i programmet blevet etableret både kontinuerede vægge, en funnel-and-gate væg og et jernspånefilter. Afværgeteknologien har været anvendt overfor især klorerede forbindelser i form af PCE, TCE, DCE og TCA, men også overfor Cr(VI) som på Haardkrom lokaliteten /3/.

Erfaringerne med de kontinuerede vægge (Godsbanegården og Haardkrom) viste begge en effektiv reduktion af de forurenende forbindelser nedstrøms for væggene. På lokaliteten ved Godsbanegården blev der set en totalreduktion på omkring 95 %, men da uorganiske stoffer er blevet udfældet i væggen og permeabiliteten nedsat, blev der i den sidst monitorerede fase ledt en mindre del af forureningsfanen udenom muren. På Haardkrom lokaliteten blev der set et gennembrud i den sydlige del af væggen, hvilket antageligvis skyldes en inhomogen forureningsbelastning af væggen som et resultat af reinfiltrering af rensset vand /3/.

For VAPOKON funnel-and-gate væggen blev der observeret en nedbrydning af de fleste af de klorerede opløsningsmiddel til under 10 µg/L, hvor der før var op til 10 mg TCE/L. Der blev dog produceret relativt høje koncentrationer af nedbrydningsprodukterne, hvoraf nogle vil nedbrydes naturligt under anoxiske forhold. Desuden blev der set indikationer på en sideløbende biologisk nedbrydning /3/.

For jernspånefilteret i Lundby blev både PCE og de producerede nedbrydningsprodukter nedbrudt i filteret. Der blev desuden udfældet kalk og jernhydroxider i filteret, disse tilstoppede dog ikke mere end nogle få procent af porevolumenet. Halveringstiden for PCE i anlægget viste sig dog hurtigt at stige, så den var betydeligt større end forventet. Et fuldskala jernspåneanlæg ville dermed skulle have et urealistisk stort filtervolumen i forhold til et aktivt kul anlæg /3/.

### 3.2.2 Kildeoprensning ved sedimentindblanding af nul-valent jern – metoder og erfaringer

De permeable reaktive jernvægge er velegnede til at rense fanen fra en forurening, men metoden er ikke egnet til oprensning af selve kildeområdet. En af de seneste lovende metoder til oprensning af jord- og grundvandsforurening er injektion af eller sedimentopblanding med nul-

valente jernpartikler, hvilket først for nyligt er afprøvet in situ. Årsagen til at jernpartiklerne er egnede til en kildeoprensning er, at de har et betydeligt større specifikt overfladeareal i forhold til jernspånerne i de reaktive vægge. Så skønt nedbrydningsraten per overfladeareal kun er lidt højere for jernpartiklerne end for jernspånerne, så er partiklernes reaktivitet betydeligt større /31/.

Den overordnede proces med jernet som elektrondonor og de forurenende forbindelser som elektronmodtager er den samme som i de reaktive vægge. Men det er endnu uklart, om reaktionsvejene for nedbrydningen er de samme som i de permeable reaktive jernvægge. For TCE er der f.eks. blevet observeret en nedbrydning til ethen ved tilstedeværelsen af nanojernpartikler, uden at det toksiske vinylklorid (VC) ses som et mellemprodukt. Dette betyder ikke nødvendigvis, at reaktionsvejen er en anden end for jernspånerne i de reaktive vægge, det kan også skyldes en hurtigere reaktionskinetik for nedbrydningen af eventuelt dannet VC /31/. Det er desuden fundet, at visse forbindelser (PCB) der ikke nedbrydes i den reaktive væg kan nedbrydes ved hjælp af jernpartiklerne /32/.

Det er uvist hvor lang levetid jernpartiklerne har i magasinet, men for nanopartiklerne er den vurderet til at være minimum 6 uger og næppe over et år i et neutral til svagt surt miljø /16, 33/. Da levetid af partiklerne er kort, er de bedst egnede til en kortsigtet oprensningsindsats, hvor der sættes på en fuldstændig fjernelse af forureningskilden. Det er derfor også vigtigt, at partiklerne leveres hurtigst muligt til det forurenede område i undergrunden, så hovedparten af deres reaktivitet bruges på oprensning af forureningen.

Jernpartiklernes ringe størrelse er i sig selv ikke nok til, at de ved injektion bliver transporteret effektivt ned i undergrunden og væk fra injektionsstedet. Det er derfor nødvendigt at finde effektive leveringsmekanismer, der modvirker de faktorer, der nedsætter partiklernes mobilitet i magasinet, såsom bortfiltrering af partiklerne. For nanopartiklerne sker bortfiltreringen hovedsageligt i form af Brownsk bevægelse og interception, mens den for mikropartiklerne sker i form af sedimentation og interception /31, 34/.

For at forhindre bortfiltreringen af nanojernpartiklerne, kan disse blandes med forskellige bærestoffer, der har til formål at modvirke mekanismerne til bortfiltrering. Dette opnås gerne ved at bærestofferne er ret anioniske, hvilket gør transporten gennem magasinet nemmere, da magasinets materiale i de fleste tilfælde overvejende har en negativt ladet overflade /34/. I tilfælde som med lokaliteten ved Høfde 42, hvor pH-værdien er lav, vil der til det negativt ladede magasin materiale dog være bundet en del  $H^+$ , hvorved der ikke vil være det samme behov for anioniske bærestoffer. For mikrojernpartiklerne kan transport ved dispersion øges ved at tilsætte væsker, der nedsætter den lokale viskositet i porevolumenet /34/.

Hvis jernpartiklerne injiceres under tryk til et kildeområde med begrænset udbredelse (så en betydelig spredning efter injektionen ikke er nødvendig), kan det være en fordel at bruge en hydrofil opløsning. Dette kan være en emulsion af olie og vand, hvor jernpartiklerne er indeholdt i emulsionens olie-miceller. De hydrofobe forurenende forbindelser kan diffundere ind i olie-micellerne og reagere med jernpartiklerne /35/. Generelt for alle injektionsmetoderne er dog, at det er problematisk at sikre en homogen fordeling af jernpartiklerne i magasinet, især hvis geologien i magasinet er meget heterogen. I bilag A er forskellige leveringsmetoder kort beskrevet.

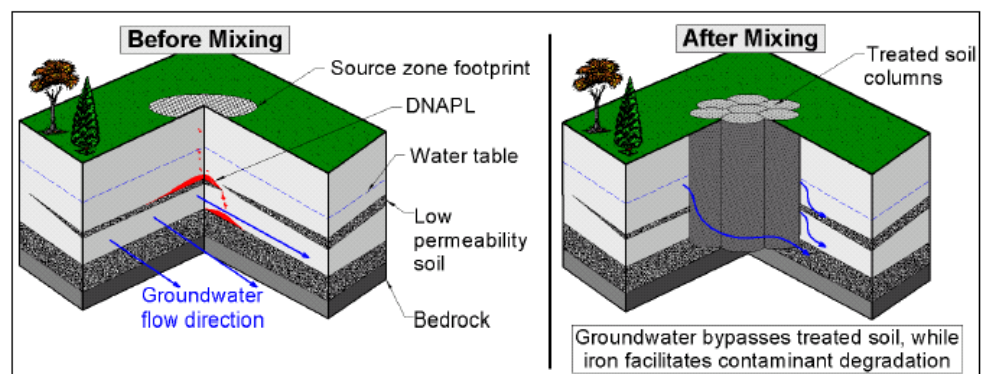
Af de forskellige leveringsmetoder kan fremhæves "zero-valent iron – clay" teknologien. Teknologien er udviklet af DuPont, der i starten af udviklingsprocessen blot spredte jernspåner ud over det forurenede område, hvorefter jernet blev nedboret med et sneglebor ned til 35 m /36/. Teknologien har senere udviklet sig til også at iblande ler sammen med jernet, og Dupont har patenteret teknologien. I 2003 donerede DuPont deres patent til Colorado State University, patentet gælder dog ikke udenfor USA og Canada.

I dag består "ZVI-clay" teknologien i at blande sediment og DNAPL med en slurry bestående af et reaktivt materiale (normalt 1-2 % jern) og et stabiliserende materiale (ca. 1 % ler). Dette kan gøres med traditionelt soil-mixing udstyr, som det der er vist i figur 3.2.1 /37/.



Figur 3.2.1: Boreudstyret til "ZVI-clay" teknologien i brug ved Camp Lejeune i North Carolina /37/.

Når der er gennemboret til den dybde, hvor forureningen er lokaliseret, vil en reaktive slurry kunne leveres igennem en hul borestang, mens det forurenede sediment opbrydes og opblandes ved hjælp af boresneglen. På denne måde vil en behandling af eventuelt overliggende uforurennet sediment ikke være nødvendig. I stedet for kraftigt forurenede zoner med DNAPL vil der opnås sedimentkolonner med en relativ homogen blanding af sediment, DNAPL, jern og ler. Metoden anvender hovedsageligt jernspåner som reaktivt materiale, men er afprøvet med jernpartikler i en størrelse fra omkring 10  $\mu\text{m}$  og opefter. En skitse over metodens princip kan ses af figur 3.2.2 /37, 38/.



Figur 3.2.2: Princippet i "ZVI-clay" teknologien /37/.

Metodens fordele består i følgende:

- Metoden laver en homogen blanding af det forurenede sediment, jernet og leret. Dette sikre en mere homogen nedbrydning end ved andre metoder.

- Det iblandede ler stabiliserer jordprofilen og gør borearbejdet nemmere.
- Det iblandede ler nedsætter permeabiliteten kraftigt, med et fald i den hydrauliske konduktivitet på én til to størrelsesordener. Herved nedsættes migrationen af fri fase til det omkringliggende område og indstrømningen af konkurrerende elektronmodtagere såsom ilt. Dette er især en fordel på lokaliteter, hvor der ikke er anden hydraulisk kontrol, men den nedsatte permeabilitet vil desuden forlænger kontakttiden mellem det reaktive materiale og forureningen.
- Leret har en emulgerende virkning på DNAPL-forureningen. Ved opblanding med leret dannes der en såkaldt Pickering emulsion, der er en emulsion stabiliseret vha. kolloide partikler i stedet for af overfladeaktive stoffer. Emulsionen dannes ved, at partiklerne adsorberes på olie/vand grænsefladen, hvorved sammensmeltning af micellerne forhindres /39, 40/. Dannelsen af en DNAPL-emulsion frem for en større samlet DNAPL-masse fremmer en nedbrydning, så det endelige resultat med leret er bedre end uden leret. Der er set tegn på en større nedbrydning ved anvendelsen af jern sammen med ler end når det anvendes uden /36/.

Metoden har været afprøvet med gode resultater mod forureninger med klorerede forbindelser i bl.a. mindre feltforsøg, samt fuldskalaoprensning af tre amerikanske lokaliteter. Succesraten for de forskellige feltforsøg har generelt været god med en nedbrydning af de klorerede forbindelser på over 80 % for de fleste lokaliteter og op til 99 %, som f.eks. af TCE og carbon tetraklorid (CT) på en lokalitet ved Martinsville. Desuden er der set halveringstider fra 10 timer til 40 dage, hvor f.eks. PCE på Camp Lejeune lokaliteten havde en halveringstid på 20-30 dage uden akkumulering af nedbrydningsprodukterne TCE, DCE og VC /37/.

Soil mixing med nul-valent jern kan desuden udføres med guar gummi som stabiliserende materiale i stedet for ler /36, 41/. Dette er bl.a. afprøvet i forbindelse med en forurening af diverse klorerede forbindelser, bl.a. TCE, og aromatiske forbindelser, bl.a. nitrobenzen. Metoden blev anvendt som sidste led i en oprensning bestående af en kombination af afværgemetoder og resulterede for de fleste forbindelser i en oprensningsgrad på 75-95 % /42, 43/.

Guar gummi adskiller sig fra ler ved at kunne nedbrydes biologisk eller ved tilsætning af enzymer. Ved anvendelsen af guar gummi i processen i stedet for ler skulle det være muligt ikke at nedsætte permeabiliteten i samme grad. I forbindelse med tilsætning af nul-valent jern ved hjælp af jetting er anvendelsen af en slurry bestående af hhv. ler/jern og guar gummi/jern afprøvet, hvilket gav en reduktion i den hydrauliske konduktivitet, der var i hhv. 2 størrelsesordener og samme størrelsesorden /44/.

I bilag A er en række feltforsøg med nul-valente jernpartikler til kildeoprensning beskrevet i nærmere detaljer. En opsummering af noget af den indhentede viden, i forbindelse med hvornår anvendelsen af jernpartikler har været succesfuld, er givet i de følgende afsnit.

For de undersøgte feltlokaliteter gælder det generelt, at der for de succesfulde feltforsøg er blevet observeret et stærkt negativt oxidation-reduktion potentiale (ORP) efter leveringen af jernpartiklerne. Desuden er der set en stigning i pH-værdien som følge af korrosionsprocessen. I de udførte feltforsøg er der

ikke opnået et tilfredsstillende ORP ved jern/sediment-forhold på under 4 g/kg (se bilag A). At sikre at de tilførte jernmængder er tilstrækkelige til en nedbrydning af hele forureningen er derfor et af de vigtigste elementer under planlægningen af et afværgetiltag. Det er herunder vigtigt at vurdere jernpartiklernes effektive levetid i magasinet, da jernpartiklerne kan blive korroderet i vandet, og dermed nedsætte reaktiviteten i forbindelse med forureningen.

I det tilfælde hvor potentialet var tilstrækkelig negativt, blev der set en hurtig nedbrydning af de forurenende forbindelser. Teknologien anses at have et potentiale overfor bl.a. kildeområder med en blandet forurening, samt overfor en række forskellige forbindelser der ikke er fundet nemt nedbrydelige ved brug af andre metoder (se bilag A).

For de lokaliteter hvor oprensningen ikke var særlig succesfuld, tyder det på at mængden af jernpartikler har været for lille til at skabe forhold, der var reducerede nok til en nedbrydning. En anden vigtig faktor for feltforsøgets succesrate er den anvendte leveringsmetode. Injektion af nanojernpartikler har i flere tilfælde ikke formået at skabe en god nok fordeling af partiklerne i det forurenede kildeområde, hvilket har resulteret i en utilstrækkelig nedbrydning (se bilag A). En indsats for at forbedre injektionsmetoder er derfor vigtigt i forbindelse med en udvikling af teknologien.

### 3.2.3 Erfaringer med omkostninger ved anvendelsen af nul-valent jern

Da reaktive vægge efterhånden er blevet anvendt på en del lokaliteter, fik USA's miljøstyrelse i 2002 foretaget en økonomisk undersøgelse af en række reaktive vægge. I tabel 3.2.2 er givet en oversigt over nogle af de undersøgte reaktive vægge indeholdende nul-valent jern /45/.

Tabel 3.2.2: Den undersøgte lokalitet, type og størrelse af den reaktive væg, den anvendte masse af nul-valent jern, den fjernede forureningstype, samt omkostningerne til design og konstruktion af væggen /45/.

Lokalitet	Type	Masse [ton]	Forurening	Omkostninger [\$]
USCG Support Center	Kontinuert	450	TCE; Cr(VI)	645.000
Watervliet Arsenal	Kontinuert	166	PCE; TCE; cDCE; tDCE; VC	370.000
Somersworth Landfill	Kontinuert	3552	PCE; TCE; cDCE; VC	2.440.000
Kansas City Plant	Kontinuert	650	TCE; 1,2-DCE; VC	1.300.000
Former Manufacturing, Fairfield	Kontinuert	720	1,1,1-TCA; PCE; TCE	875.000
Industrial Site, NY	Kontinuert	742	TCE; cDCE; VC	1.000.000
Industrial Site, SC	Kontinuert	400	TCE; cDCE; VC	400.000
Cape Canaveral	Kontinuert	205	TCE; DCE; VC	760.000
Pease AFB	Kontinuert	360	TCE; cis-1,2-DCE; VC	700.000
Warren AFB Spill Site 7	Kontinuert	1750	TCE, DCE, VC	2.200.000
Intersil Site	F&G	220	TCE; c-1,2-DCE; VC; Freon 113	892.000
Moffett Federal Airfield (pilot)	F&G	75	TCE; 1,2-DCE; PCE	507.000
Moffett, Full-Scale Est.	F&G	2518	TCE; 1,2-DCE; PCE	4.800.000
Dover AFB (pilot)	F&G	59	PCE; TCE; DCE	496.000
Dover, Full-Scale Est.	F&G	108	PCE; TCE; DCE	670.000
Aircraft Maintenance	F&G	324	PCE, TCE	735.000
Industrial Site, Coffeyville	F&G	70	TCE; 1,1,1-TCA	400.000

Omkostningerne i forbindelse med etablering af en reaktiv væg afhænger i høj grad af lokalitetens og forureningens karakteristika, samt omkostninger i



forbindelse med bestemmelsen af disse. I tabel 3.2.2 er kun medtaget omkostningerne i forbindelse med selve designet og konstruktionen af de reaktive vægge efter at lokalitetens karakteristika er blevet undersøgt. Heraf er omkostningerne til selve konstruktionen af væggen langt de største. Omkostningernes fordeling mellem selve udgravningsarbejdet og det reaktive materiale afhænger af hvilken type reaktiv væg, der er tale om. For den kontinuerede væg udgør materialet generelt 50-60 % af omkostningerne, mens det for "funnel-and-gate" systemet kun udgør 20-40 % /45/.

Fuldskalaoprensning af en kildeforurening ved anvendelse af jernpartikler er endnu ikke anvendt i et omfang, så der er lavet en økonomisk undersøgelse af samme art. For at få et indtryk af de økonomiske omkostninger, kan omkostningerne i forbindelse med forskellige feltforsøg undersøges.

Naval Facilities Engineering Service Center i Californien har i 2005 fået lavet en rapport over feltforsøg på tre af deres grunde (100-800 m<sup>2</sup>), hvor nul-valente jernpartikler blev anvendt til at forsøge oprensning af kildeforureninger med TCE. På den ene grund blev der anvendt mikropartikler, mens der på de to andre blev anvendt bimetalliske nanopartikler. Omkostningerne af feltforsøgene i forbindelse med oprensningen af en kubikmeter forurenet sediment lå på 200-3000 kr. De højeste omkostninger var i forbindelse med lokaliteten, hvor der blev anvendt mikropartikler. Dette var dog også det eneste sted, hvor der blev set en effektiv fjernelse af TCE /46/.

For anvendelse af "ZVI-clay" teknologien ligger omkostningerne til fuldskalaoprensning i gennemsnit på omkring 600 kr/m<sup>3</sup>. Herunder er udgifterne til materialer (30-50 %) og omkostningerne i forbindelse med selve soil-mixing aktiviteten (50-70 %), hvoraf en stor del af omkostningerne går til mobilisering. Større projekter vil derfor have relativt lave omkostninger per m<sup>3</sup> i forhold til de mindre projekter. Til disse omkostninger kommer udgifterne til de indledende undersøgelser af metodens anvendelighed på den specifikke lokalitet, forberedelser af lokaliteten, design og afrapportering, hvilket kan øge de samlede omkostninger med omkring 50 %. Desuden kan reetablering af området øge omkostningerne betydeligt afhængigt af områdets funktion og infrastruktur /37/.

Til vurdering af omkostningerne i forbindelse med kildeoprensning kan priserne af de forskellige jerntyper også bruges. I tabel 3.2.3 er givet omtrentlige priser for de tre overordnede jerntyper. I bilag A kan ses priser på en række jernprodukter.

Tabel 3.2.3: Priser på forskellige nul-valente jerntyper.

Jerntype	Pris [kr/kg]
Nanopartikler	200-1000
Mikropartikler	2-20
Spåner	~ 5

### 3.3 Erfaringer med oprensning af depotet ved Høfde 42 med nul-valent jern

#### 3.3.1 Reaktiviteten overfor Høfde 42 stoffer – viden fra internationale studier

Da nul-valent jern hovedsageligt har været brugt i tilknytning med fjernelse af klorerede forbindelser, er der for forbindelserne på feltlokaliteten kun udført meget begrænset forskning omkring reaktiviteten.

For de nitroaromatiske forbindelser blev det allerede i 1981 påvist, at methyl-parathion kunne nedbrydes til hovedsageligt methyl-amino-parathion ved tilstedeværelsen af nul-valent metal i form af zinkpulver /47/. Siden da er nedbrydning af parathion og andre nitroaromatiske forbindelser påvist af andre ved tilstedeværelsen af jern /27, 28, 48/. Omdannelsen af de nitroaromatiske forbindelser er generelt fundet at foregå ved, at nitro-gruppen ( $\text{NO}_2$ ) på den aromatiske ring omdannes til en amino-gruppe ( $\text{NH}_2$ ). Da amino-forbindelserne har en tendens til at være mindre toksiske end nitro-forbindelserne, er dette en ønskværdig omdannelse.

For de klorerede kresoler er der ingen data fundet for reaktiviteten med jern. Til gengæld findes der data for forskellige klorerede fenoler, der ligner kresolerne, blot mangler de en methyl-gruppe på den aromatiske ring. Det er fundet, at en række klorfenoler nedbrydes ved tilstedeværelsen af nul-valente metaller, blandt andet ved en bimetallisk blanding af jern og hhv. palladium og sølv /49, 50/. Nedbrydningen sker ved at klor-atomerne på den aromatiske ring udskiftes med hydrogen-atomer. Jo flere kloratomer forbindelsen indeholder, des langsommere er nedbrydning fundet at foregå /51/.

I tabel 3.3.1 er reaktiviteten mellem nul-valent jern og nogle af de forskellige forbindelser angivet.

Tabel 3.3.1: Nedbrydningskonstanter og halveringstid for udvalgte forbindelser ved tilsætning af nul-valent jern. Samt en sammenlignelig nedbrydningskonstant, hvor der tages højde for den anvendte jernmængde.

Kemisk forbindelse	Nedbrydningskonstant	Halveringstid	Jernmængde	Reaktionsrate
	[ $\text{min}^{-1}$ ]	[timer]	[g/L]	[ $\text{min}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$ ]
Nitrobenzen /28/	$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,3	33	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Nitrosobenzen /28/	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,3	33	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Anilin /28/	$8,8 \cdot 10^{-3}$	1,3	33	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Benfluralin /48/	$3,2 \cdot 10^{-3}$	3,6	50	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Ethalfuralin /48/	$3,0 \cdot 10^{-3}$	3,9	50	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Nitralin /48/	$2,7 \cdot 10^{-3}$	4,3	50	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Oryzalin /48/	$2,7 \cdot 10^{-3}$	4,3	50	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Pendimethalin /48/	$2,2 \cdot 10^{-3}$	5,3	50	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Trifluralin /48/	$2,2 \cdot 10^{-3}$	5,3	50	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Bifenox /48/	$2,7 \cdot 10^{-3}$	4,3	50	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Nitrofen /48/	$4,2 \cdot 10^{-3}$	2,8	50	$8,4 \cdot 10^{-5}$
Oxyfluorfen /48/	$2,0 \cdot 10^{-3}$	6,0	50	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Fenitrothion /48/	$2,2 \cdot 10^{-3}$	5,3	50	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Methyl parathion /48/	$1,8 \cdot 10^{-3}$	6,3	50	$3,6 \cdot 10^{-5}$
o-klorofenol /49/	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,5	250	$8,8 \cdot 10^{-5}$
m-klorofenol /49/	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,7	250	$6,4 \cdot 10^{-5}$
p-klorofenol /49/	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,0	250	$4,4 \cdot 10^{-5}$

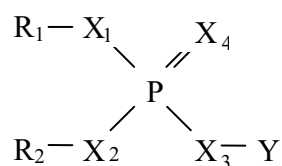
Med hensyn til fjernelsen af kviksølv er det muligt at immobilisere en lang række tungmetaller og andre uorganiske forbindelser ved sorption og udfældninger i den reaktive væg. Immobiliseringsprocesserne er i høj grad afhængig af pH-værdien. For kviksølv sker den maksimale sorption til en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -overflade omkring pH 8. Dette pH niveau må forventes at opnås i jernzonen i en reaktiv væg /52/.

Under et kolonneforsøg i felten er det fundet at kviksølv akkumuleres i/på jernoverfladen som et kviksølvsulfid, dette under forhold med pH-værdier fra 7,8-9,5. Ved en simulering af en 10 års periode fjernes >99 % af kviksølvet fra vandet de første år, mens effektiviteten er faldet til 90 % fjernelse efter de 10 år /53/.

### 3.3.2 Laboratorietest af reaktiv væg

På Institut for Miljø & Ressourcer er det udført batch- og kolonneforsøg med nul-valente jernspåner og forurenede grundvand fra lokaliteten /5, 6/.

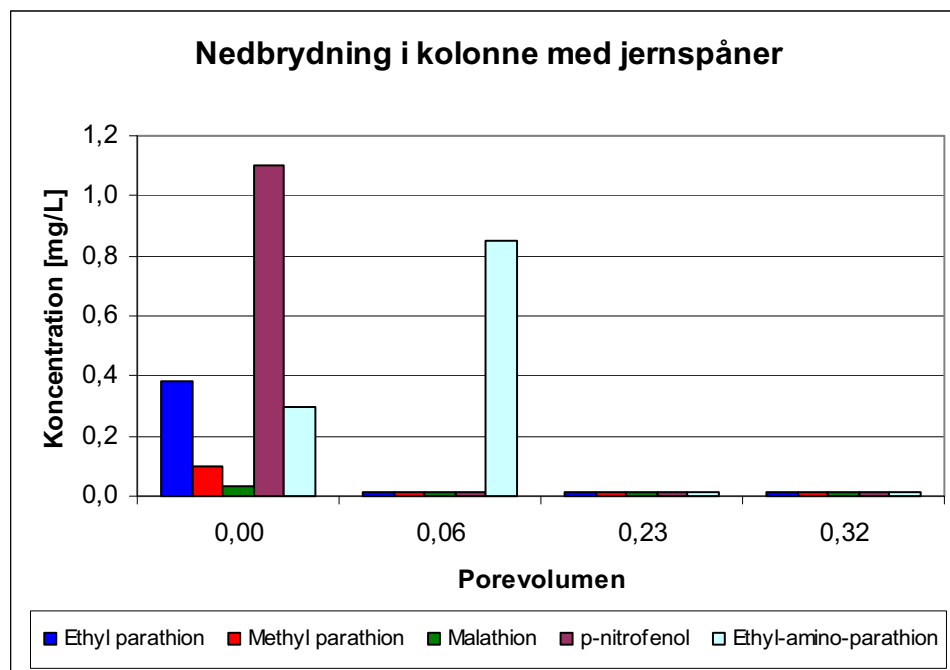
Der blev bl.a. udført lukkede batchforsøg med 400 g jern/L af en varighed på 48 timer. Disse forsøg viste en nedbrydning af methyl- og ethyl-parathion, malathion, paraoxon, ethyl-amino-parathion og p-nitrofenol på over 90 %. For nedbrydningsprodukterne af organofosfaterne i form af alifatiske triestre blev der fundet en nedbrydning på 76 % /5/. Triestrene er forbindelser med følgende kemiske struktur:



hvor P er et fosforatom,  $\text{X}_1$ - $\text{X}_4$  kan være oxygen- eller svovlatomer og  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  og Y er enten methyl (betegnes: M) eller ethyl (betegnes: E). Triestrene betegnes på følgende måde:  $\text{R}_1\text{R}_2\text{YX}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{PX}_4$ . Hvis  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  og Y alle er ens angives kun et M eller et E i stedet for alle tre, så f.eks. MOOSPS. Nogle af nedbrydningsprodukterne af insekticiderne er kun diestre, hvor Y gruppen er et brintatom.

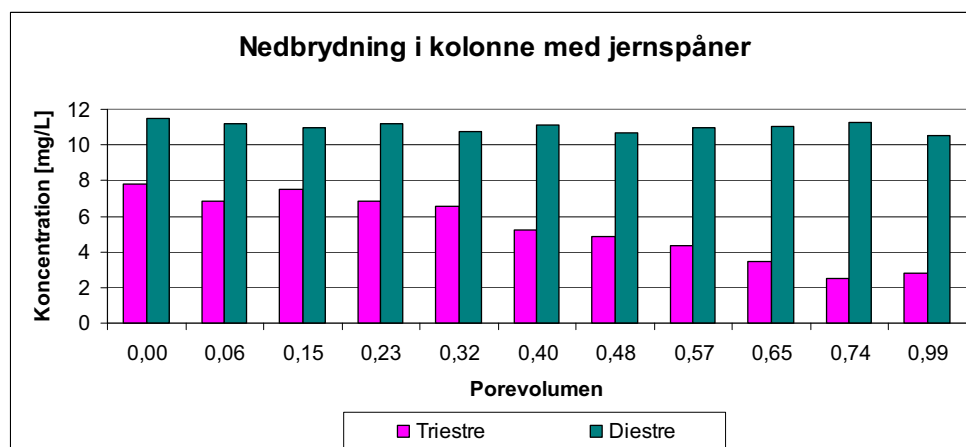
Der er desuden fundet en nedbrydning af de klorerede forbindelser på 81 % for MCPA og 84 % for kresolerne /5/.

Ved kolonneforsøgene blev det ved hjælp af kemiske analyser påvist, at 20 ud af de 23 miljøfremmede stoffer der blev fundet i grundvandet kunne nedbrydes til under detektionsgrænsen. Efter 7,7 porevolumener blev der set en nedbrydning af methyl- og ethyl-parathion, ethyl-amino-parathion og p-nitrofenol på over 99 %, mens over 65 % af malathion nedbrydes. For disse forbindelser skete nedbrydningen igennem hele forsøgsperioden ved den første kontakt med den reaktive jernzone. Dette dog undtaget amino-parathion, der blev dannet ved nedbrydningen af parathion i den anaerobe jernzone, og dermed først nedbrydes lidt senere i jernzonen /6/.

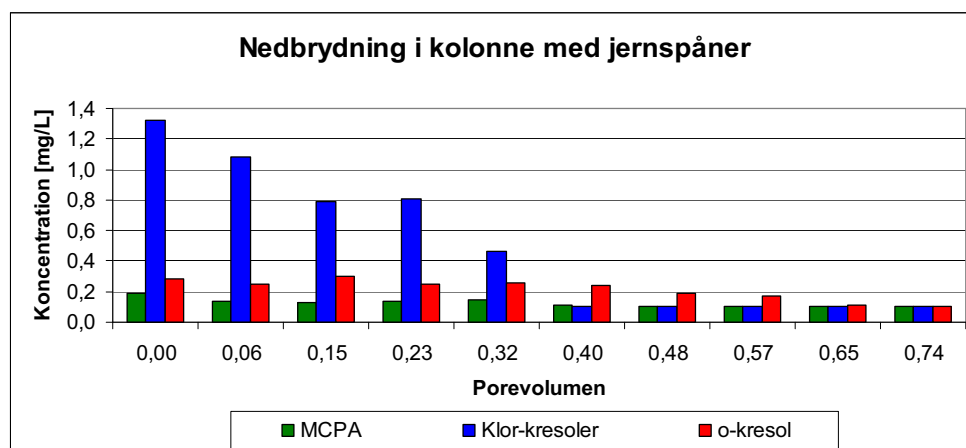


Figur 3.3.1: Nedbrydning af ethyl- og methyl-parathion, malathion, *p*-nitrofenol og ethyl-amino-parathion igennem kolonne med jernspåner efter passage af 7,7 porevolumener. De lave værdier indikerer, at forbindelserne er nedbrudt til under detektionsgrænsen (0,01 mg/L) /6/.

For de alifatiske triestre og diestre var nedbrydningen hhv. 64 % og 8 % (se figur 3.3.2). For MCPA og kresolerne sås en nedbrydning på 50-95 % (se figur 3.3.3). For disse forbindelser blev der observeret en frontbevægelse igennem jernzonen, hvorved flere og flere af forbindelserne med tiden bryder igennem jernzonen. En del af tilbageholdelsen af disse forbindelser kan forklares ud fra sorption. Sorptionen kan dog højst forklare en tredjedel af den samlede fjernelse i jernzonen. Hovedparten af fjernelsen skyldes altså en nedbrydning af forbindelserne /6/.



Figur 3.3.2: Nedbrydning af triestre og diestre igennem kolonne med nul-valente jernspåner efter 7,7 porevolumener /6/.



Figur 3.3.3: Nedbrydning af MCPA, klor-kresoler og *o*-kresol igennem kolonne med nul-valente jernspåner efter 7,7 porevolumener. De laveste værdier indikerer, at forbindelserne er nedbrudt til under detektionsgrænsen (0,1 mg/L) /6/.

For hovedparten af de forurenende forbindelser er der altså fundet et stort potentiale, mens der for de alifatiske nedbrydningsprodukter af organofosfaterne er et mere begrænset potentiale. Især for diestrene kan en betydelig nedbrydning ikke forventes. Der ses dog en ganske betydelig reduktion af vandets toksicitet overfor *Daphnia magna* på 200-1250 gange, da de mest toksiske forbindelser hurtigt fjernes. En toksicitetsreduktion på 1250 gange svarer i dette tilfælde til en fuldstændig fjernelse af toksiciteten, hvor der ikke længere kan påvises en påvirkning på forsøgsorganismerne /6/.

I tabel 3.3.2 er der givet nedbrydningskonstanter baseret på de udførte forsøg. Det ses, at de meget toksiske moderforbindelser (malathion og parathion) nedbrydes hurtigt i de for forsøgene aktuelle koncentrationer. Det samme gælder for nogle af de primære nedbrydningsprodukter i form af amino-parathion og *p*-nitrofenol. For de resterende forbindelser, der er betydeligt mindre toksiske, foregår nedbrydningen noget langsommere, men alle forbindelserne nedbrydes dog.

Tabel 3.3.2: 1. ordens nedbrydningskonstanter,  $k_1$ , og de tilsvarende nødvendige opholdstider,  $T_1$ , i jernzonen for at reducere forbindelserne i vandfasen til under detektionsgrænsen. Baseret på data i /5, 6/.

Kemisk forbindelse	$k_1$ [ $h^{-1}$ ]	$T_1$ [h]
Ethyl parathion	37,8	0,09
Methyl parathion	35,1	0,1
Ethyl-amino-parathion	3,2	1,7
Malathion	2,7	0,3
<i>p</i> -nitrofenol	34,6	0,1
EEMOOSPS	0,06-0,19	71
MMEOOSPS	0,02-0,07	112
EOOOPS	0,11-0,15	37
MOOSPS	0,01-0,13	649
EP1	0,02-0,05	36
MP1	0,02	75
MCPA	0,01-0,10	118
4-kloro-kresol	0,03-0,21	98

### 3.3.3 Laboratorietest af sedimentoprensning

Der er på instituttet ligeledes udført enkelte kortvarige batchforsøg med nano- og mikrojernpartikler med henblik på oprensning af det forurenede sediment.

I denne undersøgelse blev der kun analyseret for methyl- og ethyl-parathion, methyl- og ethyl-amino-parathion, E-sulfotep og en række triestre.

Jernpartiklerne blev observeret at kunne omdanne høje koncentrationer af methyl- og ethyl-parathion fuldstændigt til methyl- og ethyl-amino-parathion. Denne omdannelse resulterede i en toksicitetsreduktion på 40-60 gange. Metoden viser altså et potentiale for en mulig behandling af hotspots på lokaliteten /6/.

Ved hjælp af en variansanalyse og en "multiple range test" (Duncan) blev der også set et statistisk signifikant fald i koncentrationen af E-sulfotep ved tilsætning af jernpartiklerne, dette med et signifikans niveau med  $\alpha = 0,01$ . Ved tilsætning af nanojern blev der set en fjernelse af E-sulfotep på omkring 50 % igennem hele forsøgsperioden, mens der ved tilsætning af mikrojern blev der set en fjernelse på 40 % efter 3 døgn, 80 % efter 6-9 døgn og 86 % efter 12 døgn /6/.

For hovedparten af triestrene blev der ikke set en tydelig signifikant nedbrydning i forsøgsperioden. Der så dog ud til at ske en langsom nedbrydning af triestrene, med undtagelse af EEMOOSPO, som virkede til at blive produceret. Det er muligt, at en signifikant nedbrydning ville kunne ses, hvis reaktionstiden havde været længere end de 12 døgn /6/.

### 3.4 Høfde 42 stofferne

#### 3.4.1 Toksicitet og fysisk-kemisk karakterisering

Hvor stor en risiko en kemisk forbindelse udgør overfor miljøet, afhænger ikke alene af dens toksicitet, men også af dens skæbne i miljøet, og dermed i hvor høj en grad de forskellige organismer i miljøet eksponeres overfor forbindelsen. I tabel 3.4.1 er en oversigt over egenskaber for de 17 undersøgte forbindelser.

Tabel 3.4.1: Fysisk-kemiske data for de udvalgte forbindelser. Er intet andet nævnt, er data taget fra (toxnet.nlm). En ikke forventet proces angives som i.f. EC/LC<sub>50</sub>-værdierne er for *Daphnia magna*.

Navn	CAS <sup>a</sup>	EC/LC <sub>50 24/48</sub> [mg/L]	K <sub>H</sub> [atm·m <sup>3</sup> /mol]	K <sub>oc</sub>	LogK <sub>ow</sub> (BCF)
Ethyl parathion	56-38-2	/0,00037 <sup>b</sup>	3,0·10 <sup>-7</sup>	314-38000	3,83 (63-462)
Methyl parathion	298-00-0	/0,00014	8,0·10 <sup>-8</sup>	366-1516	2,86
Ethyl-amino-parathion	3735-01-1	/1,2 <sup>c</sup>	2,7·10 <sup>-8</sup> <sup>(c)</sup>	418 <sup>c</sup>	2,60 <sup>c</sup>
Methyl-amino-parathion	13244-86-5				
Malathion	121-75-5	/0,0009	4,9·10 <sup>-9</sup>	30	2,36 (13)
p-nitrofenol	100-02-7	35/	1,3·10 <sup>-8</sup>	1,7	1,91 (2-79)
Ethyl-sulfotep	3689-24-5		4,4·10 <sup>-6</sup>	3500	3,99 (240)
EEMOOSPS <sup>e</sup>	3288-58-2	/30	1,1·10 <sup>-4</sup>	71	2,79
MMEOOSPS	3347-21-5				
EOOOPS	126-68-1				(20 <sup>b</sup> )
MOOSPS	2953-29-9				(10 <sup>b</sup> )
EP1 <sup>e</sup>	298-06-6	/89	3,7·10 <sup>-4</sup>	36	2,24
EP2-syre <sup>e</sup>	5871-17-0	/110.000		36	2,09
MP1 <sup>6</sup>	756-80-9	/592	2,1·10 <sup>-4</sup>	11	1,26
MP2-syre <sup>e</sup>	1112-77-8				1,11
MCPA	94-74-6	100/180 <sup>d</sup>	4,6·10 <sup>-10</sup>	50-62	3,25 (1)
4-kloro-kresol	59-50-7	/2,3	2,5·10 <sup>-6</sup>	490	3,10 (5,5-13)

<sup>a</sup>ovs.dmu.dk <sup>b</sup>www.ringamt.dk <sup>c</sup>ecs.syrres.com <sup>d</sup>www.pesticideinfo.org <sup>e</sup>www.epa.gov.

EC<sub>50</sub>-værdierne angiver den koncentration hvor 50 % af forsøgsorganismerne er påvirket af den kemiske forbindelse. En høj EC<sub>50</sub>-værdi er således tegn på en lav toksicitet. Ud fra EC<sub>50</sub>-værdierne for *Daphnia magna* for de forskellige forbindelser i tabel 3.4.1 ses det, at især methyl- og ethyl-parathion, paraoxon og malathion er meget toksiske med EC<sub>50</sub>-værdier på langt under 1 mg/L. Deres toksicitet skyldes hovedsageligt, at de virker hæmmende på et enzym kaldet acetylcholinesterase, der er nødvendigt for, at nervesystemet fungerer. Dette skyldes, at acetylcholinesterase hydrolyserer stoffet acetylcholin, der er en neurotransmitter, som overfører signaler fra nerverne og til receptorer på musklerne. Hvis acetylcholinesterase hæmmes, og acetylcholin dermed ikke hydrolyseres når det når frem til musklerne, så overbelastes receptorerne med nervesignaler, hvilket fremkalder kramper /54/.

Derudover er også ethyl-amino-parathion og de klorerede kresoler ret toksiske overfor *Daphnia magna*, mens toksiciteten af de resterende forbindelser ikke er særlig stor. For E-sulfotep var det ikke muligt at finde toksicitetsdata for *Daphnia magna*, men overfor andre organismer er toksiciteten af E-sulfotep i de undersøgte databaser fundet at være i samme størrelsesorden til én størrelsesorden mindre end toksiciteten af ethyl-parathion.

Med hensyn til de fysisk-kemiske egenskaber, da er de mest komplekse forbindelser, såsom parathion og malathion, de mindst mobile og mindst flygtige forbindelser, mens ethyl-parathion desuden er bioakkumulativ. For de alifatiske nedbrydningsprodukter er situationen modsat, da de både er ret mobile og de mest flygtige af forbindelserne, skønt de ikke betegnes som decideret flygtige. For de klorerede forbindelser er både mobiliteten og flygtigheden mere moderat.

Det er altså moderprodukternes toksicitet, der er af størst betydning rent arbejdsmiljømæssigt, hvorved kontakten med den forurenede sediment og frie organiske fase skal begrænset.





## 4 Laboratorieforsøg

### 4.1 Formål og overordnet forsøgsplan

De planlagte laboratorieforsøg havde til formål at frembringe yderligere viden om muligheden for at kildeoprense hotspot-områder på lokaliteten ved tilsætning af nul-valent jern til de forurenede sedimenthorisonter. Mens den viden, der allerede er opnået for grundvandsbehandling i reaktive barrieresystemer, er vurderet at være tilstrækkeligt i nærværende 1. fase. De planlagte forsøg bestod dels af en række simple batchforsøg, dels en række kolonneforsøg, hvor en modifikation af en på DTU udviklet kolonneudvaskningstest.

Forsøgene havde alene til formål, at danne baggrund for en vurdering af reaktiviteten ved tilsætning af jern, idet en praktisk undersøgelse af metoder til effektiv opblanding af jern i sedimentet ikke kunne udføres på denne skala og således ligger udenfor et 1.fase-projekts økonomiske og tidsmæssige rammer.

### 4.2 Metoder og materialer

#### 4.2.1 Sedimentprøver

Sedimentprøven, der blev anvendt til samtlige laboratorieforsøg, blev udtaget i ca. 9 meters dybde mellem borerne V06 og V98 (se bilag B), der er lokaliseret i renden for selve det gamle depotområde. Sedimentprøven blev udtaget i et kraftigt forurenat og indeholdt fri organisk fase.

Prøven blev udtaget d. 1. marts 2006 og homogeniseret på lokaliteten. Efter hjemkomst til instituttet blev prøverne opbevaret mørkt og køligt i ugerne op til forsøgene blev startet. Udgangssedimentet blev analyseret i triplikat for 17 stoffer (se tabel 3.4.1).

#### 4.2.2 Batchforsøg med sediment og nul-valent jern

Batchforsøgene blev gennemført med forurenat sediment fra lokaliteten og tre jerntyper. Disse blev udført som høstforsøg, hvor hver batch blev høstet efter forskellige reaktionsvarigheder og sediment og vand derefter blev analyseret. Information om jerntyperne kan ses af databladene i bilag C.

Formålet med de udførte batchforsøg har været at vurdere effektiviteten af behandlingsmetoden. Til dette blev opstillet 24 batche, der kombinerede følgende faktorer:

- Jerntype (spåne, mikro, nano)
- Jern/sediment-forhold (0,5; 5 og 50 g jern/kg TS sediment)
- Høsttid (3, 8 og 13 uger for de mindste mængder jern, samt 2 og 5 uger for den høje mængde jern)

Batchene blev opstillet i 100 og 250 mL bluecap flasker med et sediment/vand-forhold på 1:3. Batchene blev opstillet på rystebord og overdækket, se figur 4.2.1.



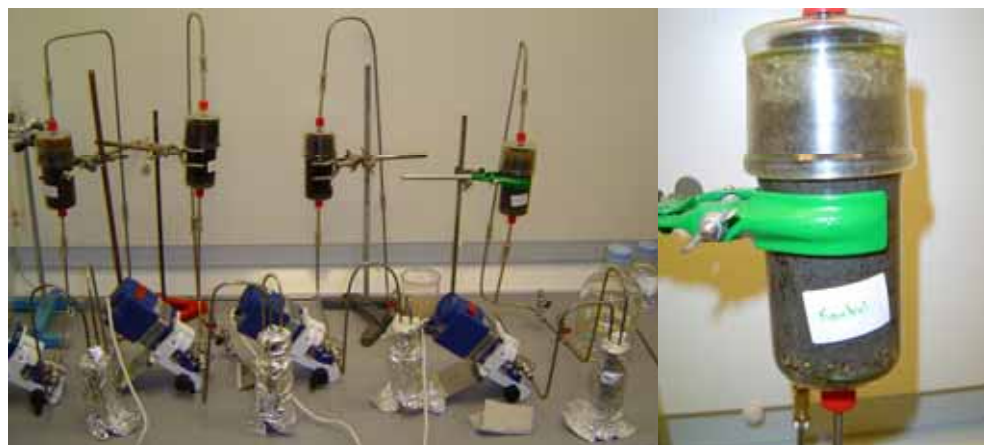
Figur 4.2.1: Opstilling af batchforsøgene på rystebord.

Ud fra analyseresultaterne kunne nedbrydningsrater udregnes. Alle prøver blev som minimum analyseret for stofferne ethyl-parathion, methyl-parathion, ethyl- og methyl-amino-parathion, malathion, E-sulfotep, p-nitrofenol, MP1, EP1 og MCPA, mens de sidst høstede prøver blev analyseret for alle 17 forbindelser. Der blev løbende udført toksicitetstest med *Daphnia magna* på de høstede batch.

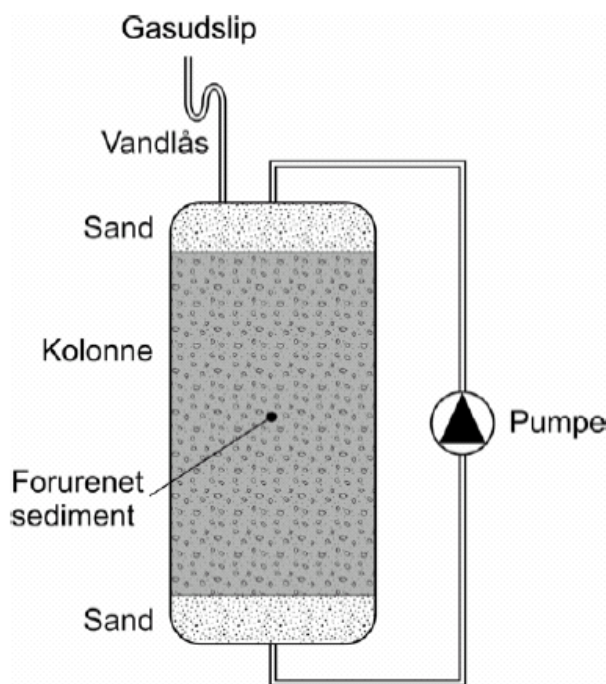
#### 4.2.3 Kolonne-recirkulationsforsøg med sediment og nul-valent jern

I de ovennævnte batchforsøg sker der en kontinuert opblanding i batchen, hvilket skaber optimale forhold for stofoverførsel mellem faserne (sediment, fri fase og vand). For at vurdere effektiviteten af jernopblanding under mere feltrealistiske forhold, hvor der kan opstå begrænsninger i stofoverførslen mellem faserne, blev der gennemført kolonneforsøg, hvor sediment og jern blev blandet og indbygget i en glaskolonne. Via en inert stempelpumpe blev der skabt recirkulation af vand gennem kolonnen.

Kolonnerne blev opstillet med 700 g sediment iblandet den ønskede type jern og et jern/sediment-forhold på 50 g/kg. For at hindre tilstopning af kolonnernes ind- og udløb blev de fyldt med et par cm sand før og efter sedimentet. Desuden blev der tilsat 175 mL grundvand fra feltlokaliteten, så kolonnen var mættet. Hermed var der også tilstrækkeligt vand til udtagning til toksicitetstestene, der løbende blev udført på vandfasen. Systemets vandbeholder blev tildækket med sølvpapir. Pumperne blev indstillet til at yde 0,15 mL/min. Opstillingen af kolonnerne kan ses i figur 4.2.2, mens en principskitse ses af figur 4.2.3.



Figur 4.2.2: Opstilling af recirkulationskolonnerne.



Figur 4.2.3: Principskitse for recirkulationskolonnerne.

Forsøgene havde et forløb på 11 uger. Efter endt forsøg blev der udtaget en repræsentativ prøve fra både vand- og sedimentfasen. Vandfasen blev udtaget fra systemernes vandbeholdere og blev centrifugeret indtil alt sediment og jern var bundfældet. Herefter blev vandfasen overført til prøveglas og nedfrosset. Af sedimentfasen blev der udtaget to prøver fra hver kolonne, én nederst i kolonnen og én øverst i kolonnen. Disse blev udtaget i et vandret snit igennem kolonnen. Disse blev som vandfasen nedfrosset kort efter prøveudtagningen.

Der blev gennemført 4 forsøg (kontrol, samt tilsætning af hhv. nano-, mikro- og spånejern). Kolonneforsøgene gav i alt 12 analyser – 8 sediment- og 4 vandanalyser, som blev analyseret for den udvidede analysepakke. På basis af start- og slutindholdet blev en gennemsnitlig nedbrydningsrate udregnet, denne kunne sammenlignes med de fra batchforsøgene opnåede rater. Ved sammenligning af kontrolforsøget og de aktive kolonner kan jernets mobiliserende effekt på sedimentindholdet vurderes.

#### 4.2.4 Toksicitetstest

Toksicitetsbestemmelse er et egnet måleredskab for, hvor god en given afværgemetode er til at reducere risikoen for en negativ påvirkning på miljøet fra en forurening. Den effekt en forurening har på en organisme kan undersøges ved hjælp af forskellige typer toksicitetstest. Effekten af forureningen kan enten være akut, og kan f.eks. vise sig i form af immobilisering eller død af forsøgsorganismerne efter en kortvarig eksponering, eller den kan være kronisk, og vise sig i form af f.eks. en hæmning i vækst eller reproduktion efter en længerevarende eksponering (i forhold til organismens livscyklus).

En typisk toksicitetstest udføres som en koncentration-respons test, hvor effekten på forsøgsorganismerne undersøges for en fortyndingsrække. For hver af koncentrationerne i fortyndingsrækken eksponeres en gruppe af forsøgsorganismer i en bestemt tidsperiode f.eks. 24 timer. Efter dette tidsrum undersøges effekterne fra de forskellige koncentrationer på organismerne. Ud fra de forskellige koncentrationer i fortyndingsrækken og de tilsvarende observerede effekter kan der derefter konstrueres en effekt-koncentrationskurve (EC-kurven). Jo større en EC-værdi er, jo mindre er toksiciteten af prøven.

Ved undersøgelse af ændringen i toksicitet fra en ubehandlet til en behandlet prøve kan de koncentrationer der giver en bestemt effekt sammenlignes. Dette opnås ved at sammenligne  $EC_x$ -værdier, der er de effektkoncentrationer af forureningen, hvor x % af forsøgsorganismerne er påvirkede af eksponeringen, ofte anvendes  $EC_{50}$ -værdier. Ved at dividere en given  $EC_x$ -værdi for toksicitetsbestemmelserne efter behandlingen med den tilsvarende værdi fra før behandlingen kan reduktionen i toksiciteten bestemmes

Der er blevet udført akutte toksicitetstest med ferskvandskrebsdyret *Daphnia magna* i henhold til den internationale standard ISO 6341 (1996) /55/. Den anvendte kultur er blevet dyrket i laboratoriet siden 1978, hvor den blev indsamlet fra Langedammen ved Birkerød. Moderdyrene blev dyrket i M7 ferskvandsmedie (OECD, 1996) /56/ i bægerglas på en liter i et 20 °C rum. Lyset i rummet blev reguleret, så der var en lysperiode på 12 timer i døgnet. Til fodring af moderdyrene blev anvendt algen *Selenastrum capricornutum*.

De udførte toksicitetstest kan inddeles i to grupper. Screeningstestene, hvor størrelsesordenen af den nødvendige fortynding af prøverne bestemmes, da den omtrentlige toksicitet af prøverne er ukendt. Samt de fulde koncentration-respons test, hvor EC-kurven fastlægges. Til screeningstestene blev der brugt omkring 5 koncentrationer med en faktor 5-10 imellem, mens der til koncentration-respons-forsøgene blev brugt omkring 8 koncentrationer med en faktor 1,1-2 imellem.

Ved fremstilling af fortyndingsrækkerne til toksicitetstesten blev M7 mediet brugt til fortynding. Toksicitetsforsøgene blev udført i 100 mL overdækkede bægerglas indeholdende 25 mL opløsning. Der blev der brugt 2 replikater á 5 dyr for hver koncentration, samt 4 kontrolreplikater med rent M7 medie. Bægerglassene blev herefter stillet mørkt, og antallet af immobiliserede forsøgsdyr blev talt efter 24 og 48 timer.

Data blev behandlet statistisk med programmet Probit version 2.3. Ved input af den anvendte koncentration, antallet af immobiliserede forsøgsorganismer og det totale antal for forsøgsorganismer for denne koncentration, kan

programmet udregne  $EC_1$ ,  $EC_{10}$ ,  $EC_{25}$ ,  $EC_{50}$ ,  $EC_{75}$ ,  $EC_{90}$  og  $EC_{99}$ , samt det øvre og nedre 95 % konfidensinterval.

Det testes desuden hvor god en sammenhæng der er mellem den observerede effekt og den statistisk forventede effekt. Den bedste sammenhæng findes oftest, hvis der benyttes en log transformation af de anvendte koncentrationer. For at Probit har et tilstrækkeligt statistisk materiale til at kunne udregne de nævnte værdier kræves det, at der er mindst to koncentrationer, hvor der er immobiliseret 1-99 % af forsøgsorganismerne.

#### 4.2.5 Kemiske analyser

De udtagne prøver blev centrifugeret, så sediment- og vandfasen kunne adskilles og nedfryses separat. Prøverne blev sendt til analyse hos Cheminova A/S, hvor de blev analyseret for op til 17 kemiske forbindelser (se tabel 3.4.1). Prøvernes indhold af p-nitrofenol, MCPA, 4-Cl-kresol og diestre blev undersøgt ved hjælp af HPLC analyse (High Performance Liquid Chromatography), mens de resterende forbindelser blev undersøgt ved hjælp af GC analyse (Gas Chromatography). I bilag D er vedlagt en vejledning til de to metoder Cheminova A/S bruger til disse miljøanalyser.

#### 4.3 Resultater

Prøverne der blev sendt til analyse inkluderede én vandprøve og én sedimentprøve fra batchforsøgene med 0,5 g jern/kg sediment efter 3 uger, med 5 g jern/kg sediment efter 3, 8 og 13 uger og med 50 g jern/kg sediment efter 2 og 5 uger. Analyserne blev foretaget for både kontrol og de tre jerntyper. Desuden blev der analyseret én vandprøve og to sedimentprøver fra hver af de 4 recirkulationskolonner efter forsøgets afslutning efter 11 uger. Resultaterne af analyserne i form af totalkoncentrationer for sediment og vand kan ses for ét kg prøve nedenfor i tabel 4.3.1. I batchforsøgene er der tale om en fasefordeling på 25 % sediment og 75 % vand, mens fordelingen i kolonneforsøgene er 80 % sediment og 20 % vand. Da vandet er meget mindre forurenet end sedimentet bør koncentrationerne i kontrolbatchene derfor være omkring en tredjedel af koncentrationerne i kontrolkolonnen og en fjerdedel af koncentrationerne i start sedimentet.

Resultaterne for analyse af hhv. sediment og vand kan ses i hhv. mg/kg og mg/L i bilag E.

Diestrene og triestrene er i tabel 4.3.1 blevet grupperet. For de fire målte triestre er der kun foretaget analyse på vandfasen og ikke sedimentfasen. Fælles for alle analyserne er, at paraoxon er under eller tæt på detektionsgrænsen, og dermed ikke er medtaget i den følgende resultatbehandling.

Fælles for alle resultaterne er desuden, at selvom sedimentet blev grundigt homogeniseret før opstart af forsøgene og prøverne er behandlet tilnærmelsesvis ens, da må der forventes en vis afvigelse imellem de forskellige batche og igennem kolonnerne. Hvilket bl.a. kommer til udtryk i variationer kontrollerne imellem og i analyserne af sedimentet i kolonnerne.

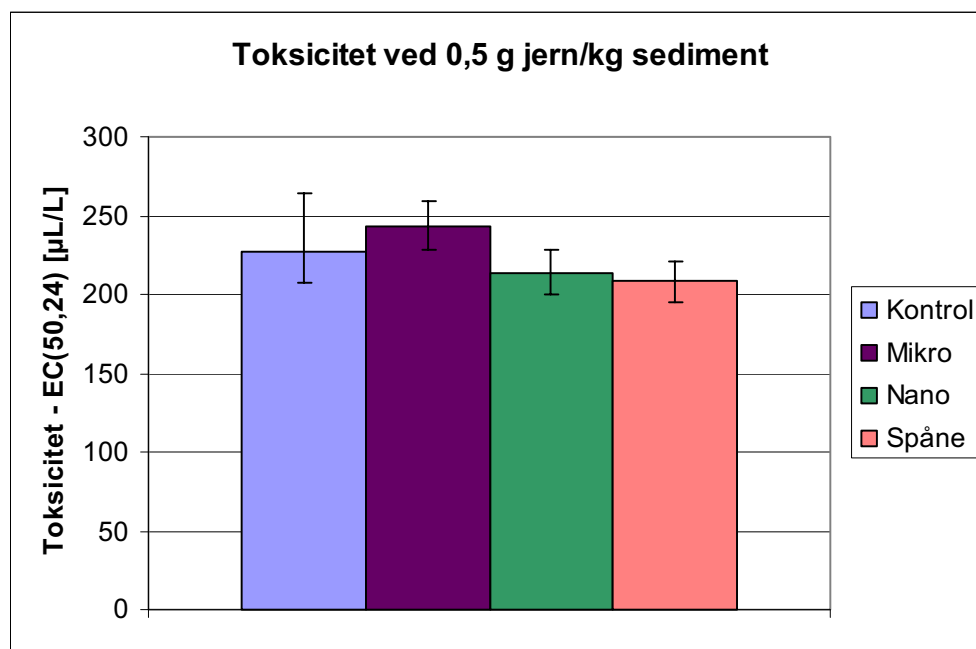
I tidligere batchforsøg med flere ens batch blev der hyppigt fundet variationer på 25-30 %, samt i sjældne tilfælde op til 75-100 % /6/.

Tabel 4.3.1: Totalkoncentrationer i mg/kg for laboratorieprøverne. MAP3 og EAP3 er methyl- og ethyl-amino-parathion, mens MP3 og EP3 er methyl- og ethyl-parathion. PNF er *p*-nitrofenol.

	Diestre	Triestre	MCPA	4-Cl-Cresol	PNF	E-Sulfotep	Malathion	MAP3	EAP3	Paraoxon	MP3	EP3
Startsediment (gennemsnit)	31		2,5	274	48	182	205				486	6353
Kontrol 1 (for næste 3 prøver)	22	53	1,6	43	22	7,2	9,0	<1	<1	0,23	23	293
5 g mikrojern/kg sediment (3 uger)	27	53	2,9	41	6,7	8,2	8,2	<1	<1	<0,1	15	258
5 g nanojern/kg sediment (3 uger)	20	51	2,6	37	7,3	6,2	6,0	3,5	5	<0,1	7,1	181
5 g spånejern/kg sediment (3 uger)	19	53	1,3	44	18	6,4	8,7	<1	<1	0,23	20	242
Kontrol 2 (for næste 6 prøver)	17	52	1,6	69	27	30	34	<1	<1	0,23	87	1065
5 g mikrojern/kg sediment (8 uger)	15	54	1,4	57	9,7	24	28	4,4	16	<0,1	56	830
5 g nanojern/kg sediment (8 uger)	15	55	2,3	69	6,8	31	31	22	71	0,15	48	954
5 g spånejern/kg sediment (8 uger)	13	52	1,2	65	18	36	40	3,0	17	0,23	97	1235
50 g mikrojern/kg sediment (2 uger)	46	53	2,3	54	0,63	20	2,5	27	763	0,23	<0,1	0,60
50 g nanojern/kg sediment (2 uger)	26	64	2,4	45	0,96	12	3,0	61	488	0,53	<0,1	49
50 g spånejern/kg sediment (2 uger)	40	53	1,1	41	0,68	15	8,5	50	550	0,30	<0,1	3,8
Kontrol 3 (for næste 9 prøver)	29	58	1,5	50	27	9,1	13	<1	<1	0,23	32	369
0,5 g mikrojern/kg sediment (13 uger)	26	57	1,4	50	23	19	23	<1	<1	0,15	26	309
0,5 g nanojern/kg sediment (13 uger)	29	58	1,4	48	21	5,4	7,9	<1	<1	0,15	19	246
0,5 g spånejern/kg sediment (13 uger)	34	55	1,8	44	27	4,7	6,5	<1	<1	0,23	16	180
5 g mikrojern/kg sediment (13 uger)	29	60	1,3	38	13	0,38	1,5	<1	<1	<0,1	2,7	23
5 g nanojern/kg sediment (13 uger)	29	61	2,5	49	9,9	11	12	1,1	16	<0,1	14	351
5 g spånejern/kg sediment (13 uger)	30	57	1,3	51	19	13	17	<1	<1	0,15	41	533
50 g mikrojern/kg sediment (5 uger)	47	31	3,2	39	0,53	6,3	<0,1	8,2	333	0,15	<0,1	0,23
50 g nanojern/kg sediment (5 uger)	41	26	3,3	31	0,68	4,7	<0,1	11,8	315	<0,1	<0,1	<0,1
50 g spånejern/kg sediment (5 uger)	43	47	1,8	38	0,50	6,3	<0,1	23,0	298	0,30	<0,1	0,38
Kolonner med mikrojern (gns.)	107	7,3	2,1	127	3,1	52	<1	<1	1898	<0,1	<0,1	<0,1
Kolonner med spånejern (gns.)	116	15	1,9	95	18	46	<1	<1	1812	<0,1	0,72	0,36
Kolonner med nanojern (gns.)	29	6,1	0,90	217	10	129	146	<1	43	<0,1	335	5308
Kontrolkolonne (gns.)	41	16	2,4	198	30	96	112	<1	<1	<0,1	339	4513

#### 4.3.1 Stoffjernelsesrater og toksicitetsreduktion i batchforsøg som funktion af jernmængden og behandlingstiden

Følgende afsnit er opdelt efter jernmængden i batchforsøgene. For den mindste mængde jern på 0,5 g jern/kg sediment blev toksiciteten af vandfasen undersøgt efter tre uger for kontrollen og de tre jernmængder. I figur 4.3.1 ses et resultat af toksicitetsundersøgelsen.



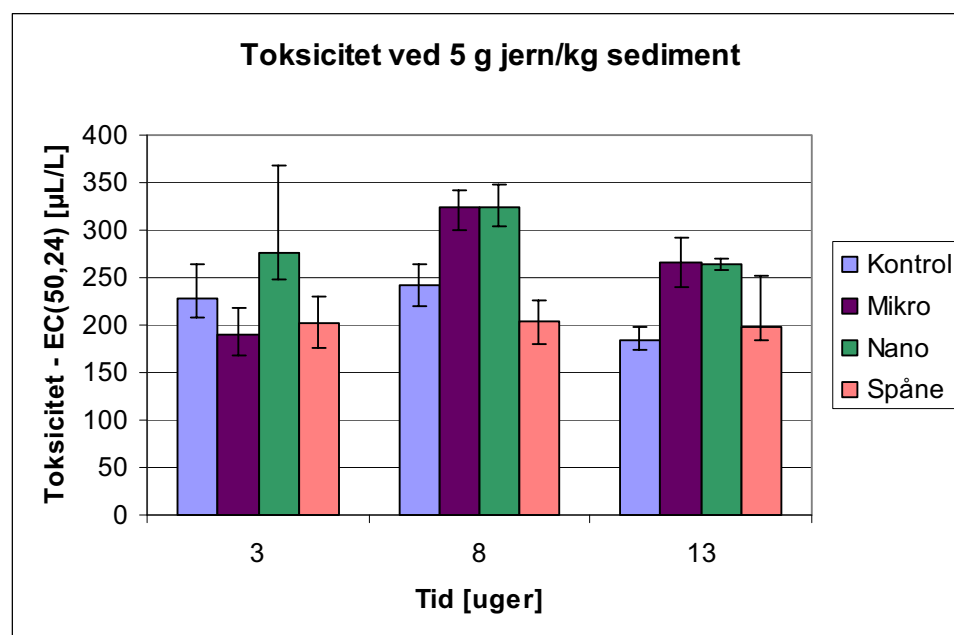
Figur 4.3.1: Toksiciteten i batch med 0,5 g jern/kg sediment efter 24 timer givet i EC<sub>50</sub>-værdier for kontrol og de tre jerntyper. Fejlmargenerne angivet 95 % konfidensintervallet.

Det ses af figur 4.3.1, at toksiciteten ikke har ændret sig betydeligt i forhold til kontrollen ved tilsætning af den lave jernmængde. Hvis man undersøger stoffjernelsen efter 13 uger findes det desuden, at under 20 % af værdier afviger mere end 20 % fra kontrollen, og kun omkring 5 % afviger mere end 50 % fra kontrollen.

Der synes at være en tendens til at methyl- og ethyl-parathion nedbrydes i mindre grad, dog ses der ingen dannelse af hverken amino-parathion eller paraoxon. Nedbrydningen ved tilsætning af den lave jernmængde er altså ikke signifikant.

Til sammenligning kan der i figur 4.3.2 ses resultat af toksicitetsundersøgelsen for den mellemste jernmængde på 5 g jern/kg sediment. Her er foretaget toksicitetstest efter 3, 8 og 13 uger for kontrol og de tre jerntyper.





Figur 4.3.2: Toksiciteten i batch med 5 g jern/kg sediment efter 24 timer givet i EC<sub>50</sub>-værdier for kontrol og de tre jerntyper. Fejlmargenerne angivet 95 % konfidensintervallet.

Af figur 4.3.2 ses det, at EC<sub>50</sub>-værdierne fra batchforsøgene med mikro- og nanojern er lidt mindre end for kontrollen og batchforsøgene med spånejern, hvorved toksiciteten af vandfasen er noget mindre. Dette ses især efter 8 og 13 uger. Toksicitetsreduktionen er dog stadig ret begrænset på 1,3-1,4 gange.

Hvis man undersøger stoffjernelsen kan forskellige nedbrydningskonstanter udregnes. I tabel 4.3.2 ses 1. ordens nedbrydningskonstanter for de forskellige kemiske forbindelser for de tre jerntyper, samt den procentvise nedbrydning.

Tabel 4.3.2: Nedbrydning i procent (p) og 1. ordens nedbrydningskonstanter (k) for de tre jerntyper (mikro, nano og spåne) under batchforsøgene med 5 g jern/kg sediment. Nedbrydningskonstanterne er udregnet på den baggrund af den totale nedbrydning efter alle forsøgets 13 uger og er korrigeret for kontrollen. For mikrojern er værdierne dog udregnet fra nedbrydningen efter 8 uger af forsøget, da der var fejl i forbindelse med sedimentanalysen efter 13 uger.

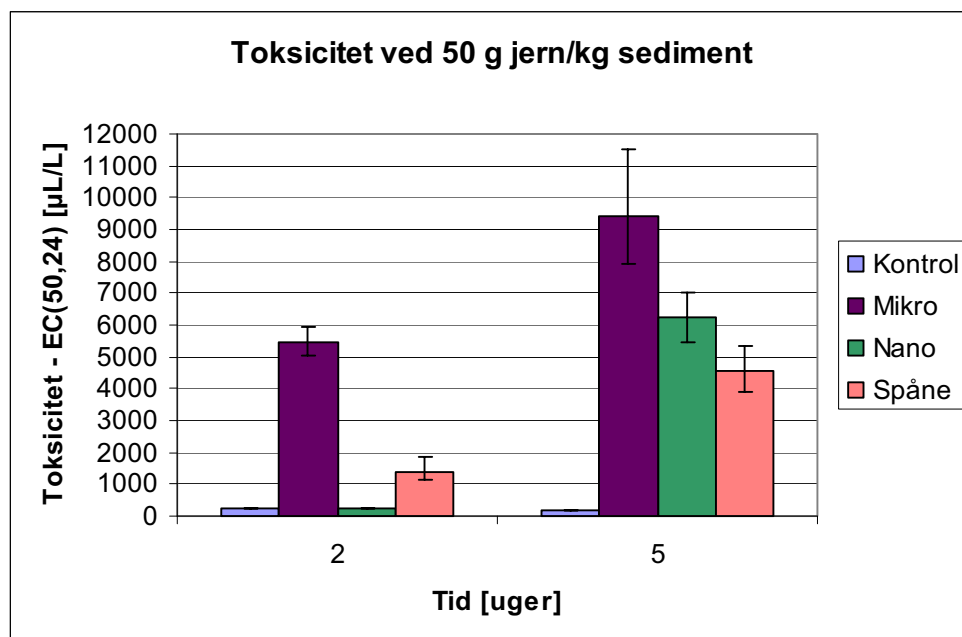
Kemisk forbindelse	k <sub>m</sub> [d <sup>-1</sup> ]	p <sub>m</sub> [%]	k <sub>s</sub> [d <sup>-1</sup> ]	p <sub>n</sub> [%]	k <sub>s</sub> [d <sup>-1</sup> ]	p <sub>s</sub> [%]
Ethyl parathion	4,5 · 10 <sup>-3</sup>	22	5,3 · 10 <sup>-4</sup>	5	-4,1 · 10 <sup>-3</sup>	-45
Methyl parathion	7,9 · 10 <sup>-3</sup>	36	8,6 · 10 <sup>-3</sup>	54	-2,8 · 10 <sup>-3</sup>	-30
Ethyl-amino-parathion	-0,12	-6,5 · 10 <sup>4</sup>	-7,1 · 10 <sup>-2</sup>	-6,5 · 10 <sup>4</sup>	0	0
Methyl-amino-parathion	-5,1 · 10 <sup>-2</sup>	-1700	-1,7 · 10 <sup>-2</sup>	-350	0	0
Malathion	3,3 · 10 <sup>-3</sup>	17	1,1 · 10 <sup>-3</sup>	10	-2,9 · 10 <sup>-3</sup>	-31
p-nitrofenol	1,8 · 10 <sup>-2</sup>	64	1,1 · 10 <sup>-2</sup>	63	3,9 · 10 <sup>-3</sup>	30
E-sulfotep	3,7 · 10 <sup>-3</sup>	19	-2,0 · 10 <sup>-3</sup>	-20	-3,7 · 10 <sup>-3</sup>	-40
EEMOOSPS	-2,2 · 10 <sup>-3</sup>	-13	-1,5 · 10 <sup>-3</sup>	-15	-1,0 · 10 <sup>-3</sup>	-10
MMEOSPS	-2,4 · 10 <sup>-3</sup>	-14	-1,2 · 10 <sup>-3</sup>	-11	0	0
EOOOPS	-1,1 · 10 <sup>-3</sup>	-6	-1,0 · 10 <sup>-3</sup>	-9	0	0
MOOSPS	-3,2 · 10 <sup>-4</sup>	-2	-1,9 · 10 <sup>-4</sup>	-2	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	5
EP1	2,8 · 10 <sup>-2</sup>	79	3,4 · 10 <sup>-3</sup>	27	6,9 · 10 <sup>-3</sup>	47
MP1	-3,2 · 10 <sup>-3</sup>	-19	-6,4 · 10 <sup>-3</sup>	-78	-1,4 · 10 <sup>-3</sup>	-14
EP2- syre	9,3 · 10 <sup>-4</sup>	5	8,8 · 10 <sup>-5</sup>	1	-7,5 · 10 <sup>-4</sup>	-7
MP2-syre	-1,5 · 10 <sup>-3</sup>	-9	-6,7 · 10 <sup>-4</sup>	-6	-1,1 · 10 <sup>-3</sup>	-11
MCPA	2,1 · 10 <sup>-3</sup>	11	-5,6 · 10 <sup>-3</sup>	-67	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	12
4-kloro-kresol	3,5 · 10 <sup>-3</sup>	18	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	2	-2,5 · 10 <sup>-4</sup>	-2

Af tabel 4.3.2 ses det, at  $k_s$  for parathion og malathion er negativ, hvilket betyder en produktion af forbindelserne. Da disse er moderforbindelser i forureningen og ikke nedbrydningsprodukter, må værdier være et udtryk for en afvigelse fra batch til batch, hvorved koncentrationen er større i batchen med jernspåner end i den tilhørende kontrol. Der er ikke nok data til analyse af en statistisk signifikant nedbrydning eller produktion, men nedbrydningskonstanter mellem  $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$  antages at kunne være et udtryk for varians fra batch til batch og ikke et udtryk for en klart signifikant nedbrydning eller produktion.

For batchforsøgene med mikro- og nanojern er det tydeligt at der dannes amino-parathion, så skønt nedbrydningskonstanterne for ethyl-parathion ikke er klart signifikante, da må der ske en nedbrydning af denne forbindelse. Undersøges den tidsmæssige variation for amino-parathion ses det, at koncentrationerne stiger frem til uge 8, mens de efter 13 uger er begyndt at falde igen. Med tiden nedbrydes amino-parathion altså også.

Ligeledes sker der en tydelig nedbrydning af p-nitrofenol, hvilket også tidligere er fundet at være en af de nemt nedbrydelige forbindelser ved tilsætning af jern [6]. Der synes ligeledes at ske en fjernelse af EP1 og EP2-syre, hvilket evt. resulterer i en produktion af MP1 og MP2-syre.

For den sidste og største jernmængde på 50 g jern/kg sediment kan et resultat af toksicitetsundersøgelsen ses i figur 4.3.3. Her er foretaget toksicitetstest efter både 2 og 5 uger for kontrol og de tre jerntyper.



Figur 4.3.3: Toksiciteten i batch med 50 g jern/kg sediment efter 24 timer givet i  $EC_{50}$ -værdier for kontrol og de tre jerntyper. Fejlmargenerne angivet 95 % konfidensintervallet.

Af figur 4.3.3 ses det tydeligt, at der sker en toksicitetsreduktion ved tilsætning af jernet, da  $EC_{50}$ -værdierne er markant højere ved tilstedeværelsen af jern i forhold til kontrollen. Desuden ses det, at toksiciteten falder med behandlingstiden. Den største toksicitetsreduktion ses efter 5 uger ved tilsætning af mikrojern, hvor reduktionen er på over 50 gange. Men også for nanojern og spånejern er der efter 5 uger sket en betydelig toksicitetsreduktion på hhv. 34 og 25 gange. For nanojernet gælder det, at vandprøven er centrifugeret betydeligt mere grundigt efter 5 uger end efter 2 uger, hvilket

kan betyde at den lave toksicitetsændring efter 2 uger er misvisende lav, eventuelt pga. en toksisk effekt af tilstedeværende nanopartikler.

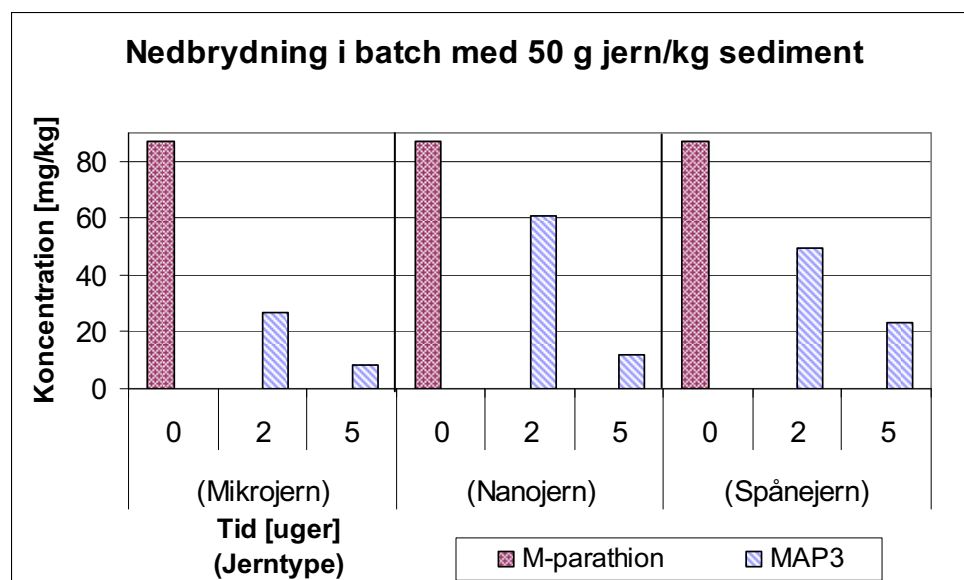
Hvis man igen undersøger stoffjernelsen og udregner 1. ordens nedbrydningskonstanter for de forskellige kemiske forbindelser, samt den procentvise nedbrydning i forhold til kontrollen, da fås værdierne i tabel 4.3.3.

Tabel 4.3.3: Nedbrydning i procent (p) og 1. ordens nedbrydningskonstanter (k) for de tre jerntyper (mikro, nano og spåne) under batchforsøgene med 50 g jern/kg sediment. Nedbrydningskonstanterne er udregnet på den baggrund af den totale nedbrydning efter alle forsøgets 5 uger, eller til fjernelsen var tilnærmelsesvis fuldstændig (detektionsgrænsen).

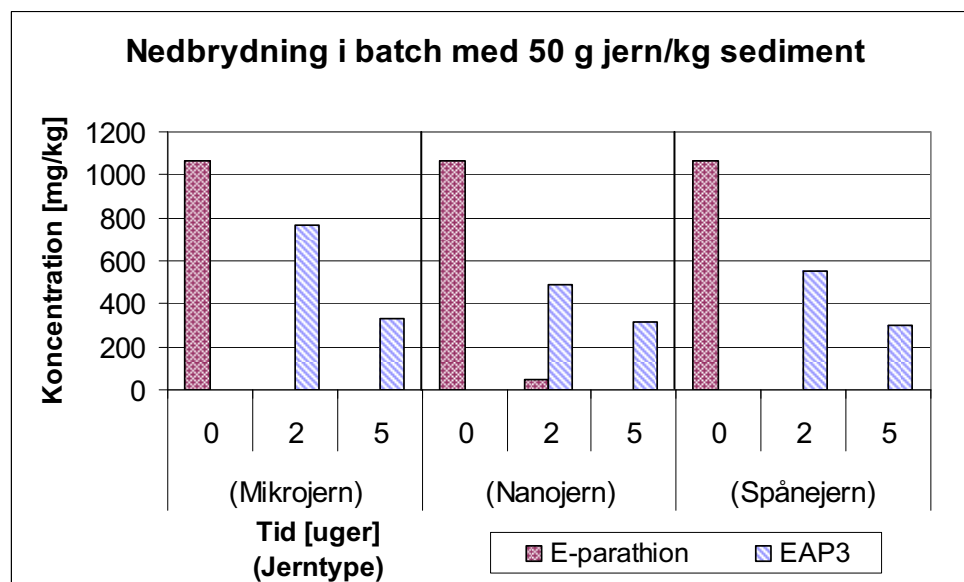
Kemisk forbindelse	$k_m [d^{-1}]$	$p_m [\%]$	$k_s [d^{-1}]$	$p_n [\%]$	$k_s [d^{-1}]$	$p_s [\%]$
Ethyl parathion	0,49	>99	0,22	99	0,39	>99
Methyl parathion	> 0,33	99	> 0,33	99	> 0,33	99
Ethyl-amino-parathion	-0,27	$-1,3 \cdot 10^6$	-0,27	$-1,3 \cdot 10^6$	-0,27	$-1,3 \cdot 10^6$
Methyl-amino-parathion	-0,10	-3200	-0,11	-4600	-0,13	-9100
Malathion	0,19	99	0,19	99	> 0,13	99
p-nitrofenol	0,27	98	0,24	97	0,11	98
E-sulfotep	$1,1 \cdot 10^{-2}$	31	$1,9 \cdot 10^{-2}$	49	$1,1 \cdot 10^{-2}$	31
EEMOOSPS	$8,2 \cdot 10^{-3}$	25	$8,9 \cdot 10^{-3}$	27	$1,0 \cdot 10^{-2}$	28
MMEOSPS	$2,3 \cdot 10^{-2}$	56	$2,3 \cdot 10^{-2}$	56	$7,2 \cdot 10^{-3}$	22
EOOOPS	0	0	$5,4 \cdot 10^{-3}$	17	$2,7 \cdot 10^{-3}$	9
MOOSPS	$2,4 \cdot 10^{-2}$	57	$3,0 \cdot 10^{-2}$	65	$7,0 \cdot 10^{-3}$	22
EP1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	39	$2,5 \cdot 10^{-2}$	58	$2,1 \cdot 10^{-2}$	52
MP1	$-3,9 \cdot 10^{-2}$	-295	$-6,8 \cdot 10^{-2}$	-965	$-2,2 \cdot 10^{-2}$	-119
EP2- syre	$-1,3 \cdot 10^{-2}$	-60	$3,8 \cdot 10^{-3}$	12	$-1,2 \cdot 10^{-2}$	-52
MP2-syre	$-1,8 \cdot 10^{-2}$	-91	$-2,0 \cdot 10^{-2}$	-105	$-1,7 \cdot 10^{-2}$	-84
MCPA	$-2,1 \cdot 10^{-2}$	-112	$-2,3 \cdot 10^{-2}$	-122	$-4,4 \cdot 10^{-3}$	-17
4-kloro-kresol	$6,9 \cdot 10^{-3}$	21	$1,3 \cdot 10^{-2}$	38	$7,6 \cdot 10^{-3}$	23

I tabel 4.3.3 ses det, at hovedparten af nedbrydningskonstanterne er større end  $\pm 5 \cdot 10^{-3} d^{-1}$ , der tidligere blev vurderet til at være grænsen for hvornår en nedbrydning eller produktion kunne regnes for signifikant. Der sker altså en tydelig nedbrydning i batchforsøgene med den største jernmængde.

Som det ses af figur 4.3.4 og 4.3.5 er det igen bl.a. parathion-forbindelserne, der vurderes til at være lettest nedbrydelige, da disse nedbrydes til under eller tæt på detektionsgrænsen i løbet af de 5 uger forsøget varede.



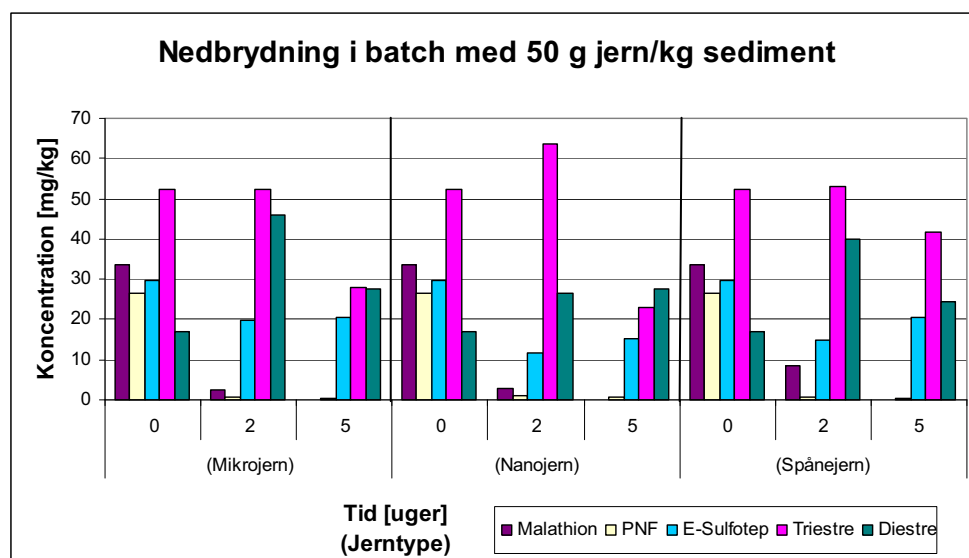
Figur 4.3.4: Nedbrydningen af methyl parathion og nedbrydningsproduktet methyl-amino-parathion i løbet af 5 uger ved tilstedeværelse af 50 g jern/kg sediment. Værdierne er korrigerede i forhold til kontrollen, der er værdien til tiden nul.



Figur 4.3.5: Nedbrydningen af ethyl parathion og nedbrydningsproduktet ethyl-amino-parathion i løbet af 5 uger ved tilstedeværelse af 50 g jern/kg sediment. Værdierne er korrigerede i forhold til kontrollen, der er værdien til tiden nul.

Af figur 4.3.4 og 4.3.5 ses det desuden, at amino-parathion dannes i store mængder i løbet af de første 2 uger, hvor hovedparten af parathion nedbrydes. Til gengæld sker der efterfølgende en betydelig nedbrydning af amino-parathion frem til uge 5. Nedbrydningskonstanterne for amino-parathion, efter parathion er nedbrudt, er fundet at være større end for de forskellige triestre, men i samme størrelsesorden. Med den rette mængde jern og behandlingstid vil amino-parathion derfor også kunne fjernes.

Blandt de lettest nedbrydelige forbindelser er desuden malathion og p-nitrofenol, der som parathion nedbrydes til under detektionsgrænsen på 2-5 uger, hvilket ses af figur 4.3.6.



Figur 4.3.6: Nedbrydningen af malathion, *p*-nitrofenol, E-sulfotep, triestre og diestre i løbet af 5 uger ved tilstedeværelse af 50 g jern/kg sediment. Værdierne er korrigerede i forhold til kontrollen, der er værdien til tiden nul.

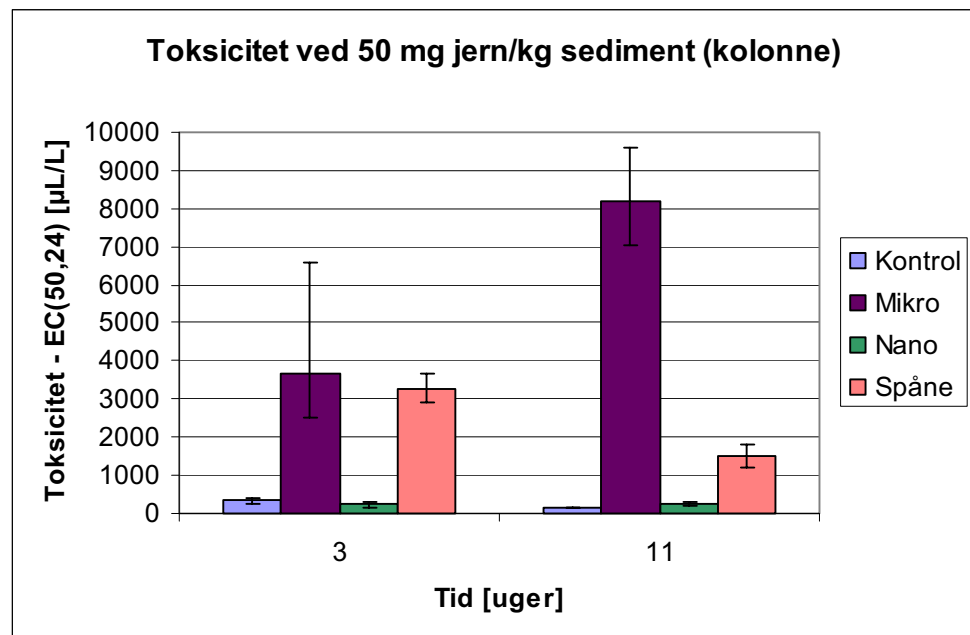
Af figur 4.3.6 ses ligeledes en nedbrydning af triestre og E-sulfotep, skønt denne nedbrydning foregår betydeligt langsommere. For triestre sker der samlet set en nedbrydning på 20-50 %, mens der for E-sulfotep i starten sker en nedbrydning på 30-50 %. Nedbrydningskonstanterne for E-sulfotep er ikke klart signifikante, men da der er set en tydelig nedbrydning af E-sulfotep i tidligere batchforsøg antages det, at nedbrydningskonstanterne er et reelt tegn på en langsom nedbrydning af E-sulfotep, og ikke blot skyldes variationer fra batch til batch.

Af tabel 4.3.3 ses det, at EP1 er den eneste af diestrene, for hvilken der ses en nedbrydning, mens de tre andre diestre produceres. Ved en mere detaljeret undersøgelse af variationer i stoffjernelsen kan der ses en tendens til, at også de tre producerede diestre kan blive nedbrudt ved tilstedeværelsen af jern. Dette kan ses i figur 4.3.6, hvor diestrene produceres i løbet af de første to uger, men begynder at nedbrydes i de efterfølgende 3 uger. Det blev desuden fundet, at syre-forbindelserne virker hurtigere nedbrydelige end de andre. Fjernelsen af diestrene må dog anses at være langsom og problematiseret af, at disse er nedbrydningsprodukter af mange af de andre forbindelser. Det kan derfor blive et problem, at opnå en fuldstændig fjernelse af diestrene med moderate mængder af jern.

Af tabel 4.3.3 ses det desuden, at MCPA ikke virker til at blive nedbrudt. Det er i tidligere forsøg fundet at MCPA kan nedbrydes ved tilstedeværelsen af jern /5, 6/. Dette har dog ikke gjort sig gældende i disse forsøg, dog nedbrydes den klorerede kresol langsomt. Det er muligt at en nedbrydning af MCPA vil kunne ses ved en længere behandlingstid, da den tidligere er fundet at være nedbrydelig om end ikke en af de lettest nedbrydelige.

#### 4.3.2 Stoffjernelsesrater og toksicitetsreduktion i kolonneforsøg, sammenligning med batchforsøg

Kolonneforsøgene er gennemført med samme jerntilsætning som i batchforsøgene med den største mængde jern, nemlig 50 g jern/kg sediment. I figur 4.3.7 nedenfor ses et resultat af toksicitetsundersøgelserne af vandet fra kolonnerne.



Figur 4.3.7: Toksiciteten i kolonnerne efter 24 timer givet i EC<sub>50</sub>-værdier for kontrol og de tre jerntyper. Fejlmargenerne angivet 95 % konfidensintervallet.

Det ses, at der for mikro- og spånejern sker en betydelig toksicitetsreduktion i vandfasen, mens der for nanojern ikke sker en ændring i toksiciteten. For spånejernet er toksicitetsreduktionen på omkring 10 gange efter både 3 og 11 uger. Dette tyder på, at den stoffjernelse der sker i kolonnen sker i løbet af de første uger. For mikrojern sker der derimod et fortsat fald i toksiciteten fra uge 3 til uge 11 med en toksicitetsreduktion på hhv. 11 og 55 gange.

For mikrojern er toksicitetsreduktionen den samme efter de 11 uger kolonneforsøgene varede, som efter de 5 uger batchforsøgene med samme jernmængde varede. For nano- og spånejernet er toksicitetsreduktion dog betydelige mindre i kolonneforsøgene end i batchforsøgene, hvilket tyder på at de gode opblandingsforhold i batchforsøgene er vigtigere for disse to typer jern end for mikrojern. En årsag til at spånejernet ikke resulterer i så stor en toksicitetsreduktion kan være, at de grove jernpartikler ikke er i direkte kontakt med så stor en del af sedimentet, hvorved nedbrydning i højere grad vil blive begrænset af stoftransporten. Med hensyn til nanojern da blev der i den pågældende kolonne observeret små rustpartikler øverst i kolonnen og i beholderen med vandet der blev recirkuleret. Sammenholdes dette med den lave pH-værdi (omkring 5) i kolonneforsøgene, da er det muligt, at nanopartiklerne hurtigt er blevet korroderet, inden de har haft mulighed for at bidrage betydeligt til en nedbrydning af de kemiske forbindelser.

Til yderligere sammenligning er der i tabel 4.3.4 givet de udregnede 1. ordens nedbrydningskonstanter for kolonneforsøgene, samt den procentvise nedbrydning i forhold til kontrollen. Til udregningen af nedbrydningskonstanterne er der brugt totalkoncentrationer, mens tilsvarende værdier for nedbrydning i hhv. sediment- og vandfasen vil kunne udregnes.

En nedbrydningskonstant på  $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1}$  svarer til, at forbindelsen er nedbrudt til under detektionsgrænsen i løbet af de 11 uger. Der er ikke udregnet nedbrydningskonstanter for methyl-amino-parathion, da denne forbindelse hverken kan detekteres i kolonnernes sediment ( $>1 \text{ mg/L}$ ), eller i vandfasen for kolonnerne med mikro- og spånejern ( $>0,1 \text{ mg/L}$ ). For

kontrolkolonnen og kolonnen med nanojern er de målte koncentrationer meget lave og tæt på detektionsgrænsen ( $>0,5$  mg/L)

Tabel 4.3.4: Nedbrydning i procent (p) og 1. ordens nedbrydningskonstanter (k) for de tre jerntyper (mikro, nano og spåne) under kolonneforsøgene med 50 g jern/kg sediment. Nedbrydningskonstanterne er udregnet på den baggrund af den totale nedbrydning efter alle forsøgets 11 uger.

Kemisk forbindelse	$k_m$ [ $d^{-1}$ ]	$p_m$ [%]	$k_s$ [ $d^{-1}$ ]	$p_n$ [%]	$k_s$ [ $d^{-1}$ ]	$p_s$ [%]
Ethyl parathion	$> 6,0 \cdot 10^{-2}$	99	$-2,1 \cdot 10^{-3}$	-18	$> 6,0 \cdot 10^{-2}$	99
Methyl parathion	$> 6,0 \cdot 10^{-2}$	99	$1,6 \cdot 10^{-4}$	99	$> 6,0 \cdot 10^{-2}$	99
Ethyl-amino-parathion	-0,10	$2,4 \cdot 10^5$	$-5,2 \cdot 10^{-2}$	-5200	-0,10	$2,3 \cdot 10^5$
Methyl-amino-parathion	-	-	-	-	-	-
Malathion	$> 6,0 \cdot 10^{-2}$	99	$-3,4 \cdot 10^{-3}$	-30	$> 6,0 \cdot 10^{-2}$	99
p-nitrofenol	$2,9 \cdot 10^{-2}$	90	$1,4 \cdot 10^{-2}$	65	$6,8 \cdot 10^{-3}$	41
E-sulfotep	$8,1 \cdot 10^{-3}$	46	$-3,8 \cdot 10^{-3}$	-34	$1,0 \cdot 10^{-2}$	52
EEMOOSPS	$-2,1 \cdot 10^{-2}$	-400	$-1,1 \cdot 10^{-2}$	-142	$3,7 \cdot 10^{-3}$	25
MMEOOSPS	$2,3 \cdot 10^{-2}$	83	$5,2 \cdot 10^{-3}$	33	$2,4 \cdot 10^{-3}$	17
EOOOPS	$-1,1 \cdot 10^{-2}$	-132	$2,6 \cdot 10^{-3}$	18	$2,1 \cdot 10^{-3}$	15
MOOSPS	$4,4 \cdot 10^{-2}$	96	$1,8 \cdot 10^{-2}$	75	$7,8 \cdot 10^{-4}$	6
EP1	$-3,4 \cdot 10^{-2}$	-1230	$-9,2 \cdot 10^{-3}$	-104	$-1,6 \cdot 10^{-2}$	-242
MP1	$-3,5 \cdot 10^{-2}$	-1400	$-1,5 \cdot 10^{-2}$	-213	$-1,3 \cdot 10^{-2}$	-163
EP2- syre	$-1,2 \cdot 10^{-2}$	-159	$4,7 \cdot 10^{-3}$	30	$-1,5 \cdot 10^{-2}$	-216
MP2-syre	$-4,7 \cdot 10^{-3}$	-44	$5,3 \cdot 10^{-3}$	34	$-3,9 \cdot 10^{-3}$	-35
MCPA	$2,1 \cdot 10^{-3}$	15	$2,1 \cdot 10^{-3}$	15	$3,2 \cdot 10^{-3}$	22
4-kloro-kresol	$5,8 \cdot 10^{-3}$	36	$5,8 \cdot 10^{-3}$	36	$1,0 \cdot 10^{-2}$	52

Af tabel 4.3.4 ses det, at der for kolonnen med nanojern ikke sker en stor nedbrydning af forbindelserne. Dette stemmer overens med, at der ikke er fundet en betydelig toksicitetsreduktion i vandfasen fra denne kolonne i forhold til kontrollen. Der sker dog en betydelig nedbrydning af p-nitrofenol, samt henholdsvis nedbrydning og produktion af nogle triestre og diestre.

For både mikro- og spånejern sker der derimod en del nedbrydning i kolonnerne. Parathion og malathion nedbrydes til under detektionsgrænsen, men produktionen af ethyl-amino-parathion synes mere moderat end i batchforsøgene med en tilsvarende jernmængde. Dette kan tyde på, at der allerede er sket nedbrydning af en del ethyl-amino-parathion. Desuden er den tilbageværende mængde ethyl-amino-parathion kun omkring en tredjedel af den nedbrudte mængde ethyl-parathion, hvilket yderligere indikerer en nedbrydning af ethyl-amino-parathion, idet amino-parathion antages at være det primære nedbrydningsprodukt af parathion ved tilsætning af jern. Det gælder desuden, at hvis der er dannet methyl-amino-parathion under nedbrydelsen af methyl-parathion, så er denne efter 11 uger nedbrudt til under detektionsgrænsen (se evt. tabel 4.3.1). Begge typer jern viser altså et stort potentiale til nedbrydning af malathion, samt parathion og de primære nedbrydningsprodukter.

For de resterende forbindelser ses der en forskel mellem effektiviteten af mikro- og spånejern. For mikrojern gælder det, at stort set alle nedbrydningskonstanter ligger udenfor  $\pm 5 \cdot 10^{-3} d^{-1}$ , og må regnes for signifikante. Dette gælder kun for omkring halvdelen af konstanter for spånejern. Fælles for de to kolonner er, at p-nitrofenol og E-sulfotep nedbrydes i en vis grad. For kolonnen med mikrojern er nedbrydningen af p-nitrofenol rimelig høj, som det var tilfældet i batchforsøgene, med en nedbrydning omkring 90 %, mens nedbrydningen i kolonnen med spånejern kun er omkring 40 %. For E-sulfotep er nedbrydningen omkring 50 %, hvilket

er omkring den maksimale nedbrydning, der blev set i batchforsøgene. Fælles for de to kolonner er desuden, at der dannes diestre. Det er sandsynligt, at den observerede produktion af diestrene skyldes en stor produktion af forbindelserne i starten af forsøget, hvorefter de langsomt nedbrydes. Dette var som nævnt tilfældet i batchforsøgene med samme jernmængde.

For triestrene er billedet ikke så entydigt, da nogle af forbindelserne nedbrydes og andre produceres. For spånejernet er ingen af nedbrydningskonstanterne for triestrene dog signifikante, mens der for mikrojernet sker en nedbrydning af gruppen af triestre som helhed.

Til forskel fra batchforsøgene med samme jernmængde da synes der at være en tendens til at MCPA langsomt nedbrydes, hvilket også er tilfælde for den klorerede kresol, der er et muligt nedbrydningsprodukt.

Nedbrydningskonstanterne er ikke signifikante nok til med sikkerhed at kunne fastslå en nedbrydning, men ved en længere reaktionstid er det sandsynligt, at en væsentlig nedbrydning vil kunne opnås.

#### 4.4 Delkonklusion fra laboratorietests

Ved tilsætningen af 0,5 g jern/kg sediment er der ikke set at ske en signifikant nedbrydning af de forurenende forbindelser selv ikke efter 13 uger. Der er ligeledes ikke fundet en reduktion af vandfasens toksicitet. Denne mængde jern anses derfor at være utilstrækkelig til at nedbryde forureningen selv over en længere forsøgsperiode.

Ved tilsætning af 5 g jern/kg sediment vurderes der at ske en nedbrydning af parathion, malathion og p-nitrofenol, der tidligere er fundet let nedbrydelige under tilstedeværelsen af jern. Det er ligeledes fundet, at det amino-parathion der dannes med tiden begynder at nedbrydes. Ved lange behandlingstider vil denne jernmængde kunne nedbryde en del af forureningen. Det er dog på baggrund af de foreliggende resultater yderst tvivlsomt, at jernmængden er tilstrækkelig til at fjerne hele forureningen.

Ved tilsætning af 50 g jern/kg sediment ses der en tydelig nedbrydning af især parathion, malathion og p-nitrofenol. Der ses desuden en langsommere nedbrydning af E-sulfotep på op til 50 %. Det er ligeledes vurderet, at når parathion er nedbrudt, da vil der ske en betydelig nedbrydning af det producerede amino-parathion.

For triestrene og diestrene er der ikke den samme klare tendens til enten nedbrydning, produktion eller et klart skift imellem de to processer, når en af de andre forbindelse er fjernet til under detektionsgrænsen. Ligeledes varierer resultaterne noget fra batchforsøgene til kolonneforsøgene. Overordnet synes det muligt at få nedbrudt triestrene om end betydeligt langsommere end de andre fosforholdige forbindelser. For diestrene gælder det, at disse i høj grad dannes som nedbrydningsprodukter af de andre forbindelser. Der er dog tegn på, at også disse kan fjernes, når de andre forbindelser er nedbrudt. Om den pågældende jernmængde er tilstrækkelig til dette er dog uvist.

For MCPA og den klorerede kresol sker der ikke samme tydelige nedbrydning som for flere af de fosforholdige forbindelser. Det er ikke til at fastslå en signifikant nedbrydning af MCPA, mens den klorerede kresol nedbrydes langsomt. Tidligere undersøgelser tyder dog på, at også MCPA kan nedbrydes langsomt.



Hvis man sammenligner de tre jerntyper, da sker den største nedbrydning i batchforsøgene ved anvendelse af mikro- og nanojern, mens den i kolonneforsøgene sker for mikro- og spånejern. Det kan konkluderes, at den største masse- og toksicitetsreduktion sker ved anvendelse af mikrojern. Med priser på omkring 4500-5000 kr/ton for jernspåner (se bilag A) og en pris på 2600 kr/ton for mikrojern (CMS fra Höganäs AB) er der ingen økonomisk hindring i at bruge mikrojern frem for en anden jerntype.

# 5 Fuldskalaoprensning af Høfde 42 depotet med nul-valent jern

## 5.1 Introduktion

### 5.1.1 Opsummering af de for afsnittet vigtigste resultater

I laboratorieforsøgene blev det fundet, at jernmængden skal være omkring 5 g/kg sediment før der begynder at ske en nedbrydning af de mest toksiske forbindelser og en følgende toksicitetsreduktion. Jernmængden skulle dog op på 50 g/kg sediment før en betydelig nedbrydning og toksicitetsreduktion blev observeret.

Det blev fundet, at de mest toksiske forbindelser blev hurtigt nedbrudt, mens nedbrydningshastigheden af de forskellige nedbrydningsprodukter er noget langsommere. Ved laboratorieforsøgets afslutning blev der stadig produceret diestre, som et resultat af nedbrydningen af de andre forbindelser. Det er dog sandsynligt, at også disse kan nedbrydes, når de andre forbindelser er væk, hvis jernmængden og reaktionstiden er tilstrækkelig. MCPA viste sig at være problematisk at få nedbrudt. I tidligere forsøg er der dog påvist en nedbrydning på op til 81 % af MCPA i vandfasen ved kontakt med jernspåner. Ved en længere reaktionstid er det derfor sandsynligt, at også MCPA og de klorerede kresoler vil nedbrydes.

Det blev desuden fundet, at af de tre afprøvede jerntyper var mikrojernet mest effektivt til at sikre en nedbrydning af forureningen, og den største reduktion i toksiciteten på omkring 50 gange efter både batchforsøgenes (5 uger) og kolonneforsøgenes (11 uger) afslutning blev fundet.

I det følgende forudsættes det, at de fundne laboratorieresultater kan overføres til et fuldskalaprojekt. I hvor høj grad dette skal modificeres vil blive belyst i et pilotprojekt under mere realistiske forhold og eventuelt med længere varighed.

### 5.1.2 Geologiske forudsætninger (kildeudbredelse)

Det er uden for projektets område at bestemme hotspots indenfor det indspunsede område, derfor er priserne i afsnittet om fuldskalaoprensning givet som priser per m<sup>3</sup> forurenede sediment, der skal oprensnes. Desuden er givet et overslag for fuldskalaoprensningen baseret på en oprensning af hele det indspunsede område på 20.000 m<sup>2</sup>. I den forbindelse antages det, at forureningen er lokaliseret fra grundvandsspejlet i kote + 1 m og ned til det indskudte gyttelag omkring kote - 3 m, altså et forurenede sedimentvolumen på 80.000 m<sup>3</sup>.

De anvendte jernmængder er baseret på en oprensning af hotspots, hvorved mindre jernmængder kan være tilstrækkelige ved en oprensning af de ydre og mindre forurenede områder i indspunsningen, hvor den samme reaktivitet

ikke er nødvendig. Dette er f.eks. afprøvet med tre forskellige jernmængder på en amerikansk lokalitet ved Martinsville /57/.

Vurderingen af metodens oprensningstider er baseret på koncentrationer i den størrelsesorden som der er fundet i sedimentprøven i forbindelse med forsøgene i laboratoriet. Da sedimentet er udtaget i et hotspot, anses koncentrationerne for at give et realistisk niveau for de koncentrationer, der vil skulle oprenses i området.

## 5.2 Alternative forslag til oprensning indenfor spunsset område

I det spunsede område vil den vigtigste opgave være at få nedbrudt alle de hotspots med fri organisk fase, der eksisterer. I denne forbindelse skal der skabes kontakt mellem den fri fase og det reaktive jern, hvilket kan opnås på flere måder.

Det er vurderet, at de mest lovende metoder vil være enten injektion af en olie/vand emulsion indeholdende jernpartiklerne, eller "ZVI-clay" teknologien hvor sedimentet bliver opblandet med ler og jern.

Blandt fordelene ved injektion af emulsionen er den begrænsede kontakt med forureningen, hvilket begrænser eventuelle sikkerhedsmæssige problemer. Til gengæld er metoden stadig relativ ugennemprøvet i felten. Den vil samtidig kræve en klar kortlægning af alle lokalitetens hotspots, hvortil jernet skal leveres. Desuden er metoden bedst egnet i forbindelse med nanopartiklerne. Skønt nanojernpartiklerne gav gode resultater i batchforsøgene, var de stort set ineffektive i kolonneforsøgene. På det grundlag vurderes de dyre nanopartikler at være for risikable at anvende på lokaliteten.

Den bedst egnede metode anses derfor at være "ZVI-clay" teknologien, som der er opnået gode resultater med på flere lokaliteter. En fordel ved metoden er, at den homogeniserer det forurenede sediment, hvorved den nøjagtige placering af hotspots bliver mindre relevant end ved en injektionsmetode. Dette giver desuden mere ensartede koncentrationer, hvorved et bestemt jern/sediment-forhold bedre kan forventes at virke overalt. Metoden vil desuden kunne stabilisere en forurening nedadtil, hvorved forureningen ikke vil sprede sig til området under det forurenede gytjelag, der vil blive brudt og opblandet med reaktivt materiale. Desuden vil der i opblandingsprocessen dannes en Pickering emulsion af den forurenende DNAPL, som vil være stabiliseret af lerpartiklerne. Dette vil skabe en bedre kontakt mellem jernet og DNAPL-micellerne, hvorved forholdene for en nedbrydning af forureningen bliver mere optimale.

Det vil være muligt at kombinere den udvalgte metode med andre afværgeteknologier, dette emne vil blive behandlet nedenfor i afsnit 5.7.

## 5.3 Metodens krav til spunsvæg og topmembran

Såfremt oprensningen af depotet udføres ved denne teknik, vil en sådan oprensning foregå efter etablering af spuns og membran. Projektet som sådan stiller ikke særskilte krav til membranen og spunsen, blot må det forventes, at membranen bliver brudt i de områder, hvor teknikken bliver implementeret. Ved en fuldskalaoprensning af området vil hele membranen dermed skulle retableres.

Med hensyn til spunsen og den katodiske korrosionssikringen af denne er der ikke erfaringer fra lignende projekter. Selve korrosionssikringen af spunsen udføres ved at placere anoder indenfor det spunsede område og påtrykke en strøm, så spunsen kommer til at fungere som katode i kredsløbet. Det forventes, at de spændingsforskelle, der etableres mellem jern-slurry og omgivende miljø er relativt små, så der ikke vil ske negativ påvirkning af korrosionssikringen.

Oprensning af forurening i et strømfelt vha. nul-valent jern er blevet anvendt i forbindelse med Lasagna™ teknologien. Ved anvendelse af denne teknologi befinder det forurenede område sig i et elektrisk felt, hvorved vandet transporteres hurtigere igennem området fra anoden til katoden vha. elektroosmose. Teknologien er anvendt med stor succes overfor TCE forurening, hvor nedbrydningen af gennemsnitskoncentrationen er 99 % og der efterlades ikke en pulje af nedbrydningsprodukter (DCE og VC) /58/. Det forventes derfor ikke, at korrosionssikringen vil resultere i problemer i forbindelse med nedbrydningen vha. nul-valent jern teknologien.

#### 5.4 Forventet effektivitet, oprensningstider og overslagspriser

##### 5.4.1 Effektivitet og oprensningstid

Ud fra effektiviteten af de forskellige anvendte mængder jern i laboratoriet kan der gives en vurdering af den nødvendige jernmængde til oprensning af lokaliteten. Det vurderes at en jernmængde på 50 g/kg sediment vil være et realistisk bud på en tilstrækkelig mængde til oprensningen. Denne mængde vil være rigelig tilstrækkelig til at få nedbrudt parathion og malathion, mens den også virker tilstrækkelig til at få nedbrudt de vigtigste nedbrydningsprodukter. Hvorvidt hovedsageligt diestrene vil blive nedbrudt med tiden ved den pågældende jernmængde bør dog undersøges i længerevarende forsøg, hvor de andre fosforholdige forbindelser er nedbrudt.

Grundet temperaturforskellen fra laboratoriet til felten vil reaktionshastighederne kunne forventes at være omkring en faktor 2 langsommere end dem, der blev fundet i forsøgene. Reaktionshastighederne vil dermed kunne øges ved at fordoble den anvendte jernmængde, eller man kan lade reaktionerne forløbe i det langsommere tempo. I de følgende vurderinger vil de forventede oprensningstider være baseret på de nedbrydningskonstanter, der er fundet i kolonneforsøgene med 50 g mikrojern/kg sediment, da kolonneforsøgene anses for at give det mest realistiske billede af en nedbrydning i felten. Nedbrydningskonstanterne er blevet halveret for at tage højde for den forventede lavere reaktivitet i felten.

Årsagen til at nedbrydningskonstanterne fra kolonneforsøgene anvendes er, at opblandingsforholdene i disse forsøg minder mest om forholdene i felten. Da laboratorieforsøgene er udført i mindre skala og opblandingen er sket under bedre kontrollerede forhold, end det vil være tilfældet i felten, så vil der dog være en yderligere usikkerhed i at overføre nedbrydningskonstanterne fra laboratorium til felt. Til gengæld er de fundne nedbrydningskonstanter for methyl- og ethyl-parathion i kolonneforsøgene mindsteværdier, da nedbrydningen efter forsøgets 11 uger var fuldstændig. Hermed er det usikkert, hvor hurtigt nedbrydningen reelt skete. Desuden er laboratorieforsøgene foretaget uden ler, hvorved en eventuel positiv effekt at en emulgering ikke er opnået. En ekstra usikkerhedsfaktor vil derfor ikke blive

indlagt i beregningerne af oprensningstiden, men det bør påpeges at tiderne er påhæftet en vis usikkerhed.

For de forbindelser der er de mest toksiske og dermed mest væsentlige for den indspunsede forurening forventes langt hovedparten at blive nedbrudt i løbet af projektets første måneder. Anvendes nedbrydningskonstanterne fra kolonneforsøgene for malathion og parathion, da vil koncentrationer på op til omkring 10.000 mg/kg være nedbrudt til under detektionsgrænsen i løbet af 10 måneder.

For de noget mindre toksiske men stadig væsentlige forbindelser, såsom E-sulfotep, amino-parathion og p-nitrofenol, forventes nedbrydning at forløbe i de følgende 1-4 år. Længst tid vil der gå før E-sulfotep er nedbrudt, mens de andre forbindelser i høj grad vil blive nedbrudt i løbet af et år. Dette er baseret på nedbrydningshastighederne i kolonneforsøgene, samt for amino-parathion nedbrydningshastighederne i batchforsøgene efter parathion var blevet fjernet fra sedimentet. I løbet af de 4 år forventes hovedparten af triestrene også at være blevet nedbrudt. Det kan dog kræve nogle ekstra år at få dem fuldstændig nedbrudt. Et bud på en nedbrydningstid vil dog være usikker baseret på de opnåede laboratorieforsøg.

De forbindelser der anses for problematiske at få nedbrudt er diestrene, især MP1 og EP1. Det er muligt at disse langsomt vil blive nedbrudt i løbet af spunsvæggens levetid, dette kan dog ikke endelig konkluderes på baggrund af de foreliggende resultater. Disse forbindelser er dog langt mindre toksiske end moderforbindelserne (omkring en faktor  $10^5$ - $10^6$  til forskel i  $EC_{50}$ ), og har ikke de samme æstetiske ulemper i form af lugt og farve, som det er tilfældet for nogle af moderforbindelserne.

MCPA anses også delvis som problematisk, da der ikke er set en betydelig nedbrydning af forbindelsen i de foreliggende resultater. Da det tidligere er blevet observeret, at nedbrydningen af MCPA og dens nedbrydningsprodukter er relativt effektiv i vandfasen ved kontakt med jernspåner, er det dog højst sandsynligt, at også disse forbindelser vil blive nedbrudt i løbet af projektets første par år.

Den væsentligste masse- og toksicitetsreduktion forventes altså at ske i løbet af det første år, mens det efter omkring 5 år må forventes, at hovedparten af de forbindelser der vil nedbrydes er blevet nedbrudt.

#### 5.4.2 Overslagspris for oprensning med "ZVI-clay" teknologien

I litteraturstudiet blev det fundet, at teknologiens omkostninger til materialer og opblandingsprocessen er i omegnen af 600 kr/m<sup>3</sup> /37, 57/.

CMS mikrojernet fra Höganäs AB er ud fra kontakt med firmaet sat til at koste omkring 2600 kr/ton i 2007. Ved et jern/sediment-forhold på 50 g/kg kræves der omkring 85 kg jern per m<sup>3</sup> forurenede sediment (1,7 ton), hvilket giver en omkostning på omkring 220 kr/m<sup>3</sup> forurenede sediment. Da CMS mikrojernet er billigt i forhold til mange andre jernprodukter, som koster mindst 4 gange så meget, vurderes det, at omkostningerne vil kunne holdes på omkring 600 kr/m<sup>3</sup> som i litteraturen, selvom der er brug for en større jernmængde end normalt anvendt. Siden det er et relativt stort forurenede område der skal behandles, forventes omkostningerne til mobilisering desuden at være relativt små i forhold til en mindre lokalitet. Til sammenligning er

lokaliteterne som omkostningsvurderinger i høj grad er baseret på over 10 gange mindre en lokaliteten ved Høfde 42 /37, 47/.

Ved opstart af et fuldskalaprojekt vil de indledende undersøgelser af lokaliteten og metoden egnethed mod den specifikke forurening allerede være undersøgt i tidligere projektfaser. Yderligere omkostninger vil dermed bestå i forberedelser på lokaliteten, reetablering af membranen, planlægning og afrapportering. Dette antages at øge prisen med 300 kr/m<sup>3</sup> (50 % af anlægsomkostningerne).

Et realistisk overslag på behandlingsprisen vurderes derfor at ligge omkring 900 kr/m<sup>3</sup> fordelt på materialer (20-25 %), opblandingsprocessen (40-60 %) og forberedelser, reetablering af membran og afrapportering (15-35 %).

Ud fra det tidligere skøn om at der skal behandles omkring 80.000 m<sup>3</sup> forurenede sediment, giver et overslag på en samlet pris for oprensning omkring 70-75 mio. kr.

#### 5.5 Forventelige miljøpåvirkninger ved brug af metoden

Ved anvendelse af nul-valent jern til oprensning af den forurenede lokalitet vil påvirkningerne af miljøet hovedsageligt ske under selve anlægsprocessen. Af mulige påvirkninger kan nævnes: støjmæssige gener, luftforurening og spredning af forureningen til de omkringliggende arealer og Vesterhavet med følgende effekt på områdets flora og fauna.

Med hensyn til anlægningsarbejdet i det indspunsede område og stranden umiddelbart omkring det, da forventes der ikke en betydelig effekt på flora og fauna. Dette skyldes til dels, at projektet udføres i forlængelse af indspunsningsarbejdet, hvorved der endnu ikke forventes at være etableret ny flora og fauna i området. Desuden vurderes naturværdien over det gamle depotområde, at være begrænset på grund af den kraftige forurening. Det vurderes, at de omkringliggende arealer bag havdiget har områdets største naturværdi, da strandene og de to inddæmmede fjorde er et Natura 2000 fuglebeskyttelsesområde. Fokus bør derfor være på eventuelle påvirkninger på dette område, samt på Vesterhavet.

Da anlægsprocessen sker i et indspunnet område med en indadrettet gradient, forventes det at forureningsspredningen vil være begrænset og ret lokal. Den største risiko for spredning vil være i form af støv fra anlægsarbejdet og dannede aerosoler. Arbejdsrutinerne under anlægsarbejdet bør derfor tilpasses, så denne påvirkning minimeres.

Med hensyn til de støjmæssige gener fra det anvendte maskineri i anlægningsarbejdet, da må det på baggrund af lokalitetens beliggenhed forventes, at det kun er fuglebeskyttelsesområdet, der vil blive påvirket af støjen. Da fuglene kan blive forstyrret af støjen og skræmt af pludselige høje lyde, da bør det overvejes, om arbejdet ligesom spunsningsarbejdet bør ligges udenfor fuglenes yngletid. I den forbindelse bør det vurderes, hvor meget larm fuglene vil blive udsat for i anlægsprocessen og i hvor lang tid.

Den sidste af de overvejede miljøpåvirkninger er luftforurening som følge af anlægsarbejdet. Den væsentligste årsag til luftforureningen ved "ZVI-clay" metoden er, at noget af det forurenede sediment vil blive blotlagt under iblandingsprocessen. Dette vil give anledning til betydelige lugtgener.

Vindforholdene på den kystnære lokalitet forventes dog at reducere lugtgenerne, og de forventes hovedsageligt at være et arbejdsmiljømæssigt problem. På grund af nedbrydningsprocesserne vil der efter anlægsfasen kunne dannes gas, lugtgenerne fra disse forventes dog at være betydeligt mindre end under anlægsprocessen, og forventes ikke at udgøre et problem.

## 5.6 Praktiske forhold

### 5.6.1 Gennemførelse af metoden i relation til lokale forhold

Såfremt metoden vælges til fuldskalaoprensning, skal oprensningen udføres i forlængelse af indspunsningsprojektet og pilotskalaprojekter. I forhold til dette vil påvirkningerne af lokale forhold, herunder flora og fauna, blive minimal, fordi projektet kan genanvende de veje og forskellige anlæg, som allerede er etableret. Projektet vil ikke give anledning til specielle påvirkninger i forhold til klima og vil heller ikke være særligt følsomt overfor klimaændringer.

Det anbefales dog, at der forud for en eventuel iværksættelse udarbejdes en miljøhandlingsplan, således at de miljømæssige og praktiske forhold inddrages og vægtes i forhold til udførelsesfasen.

### 5.6.2 Arbejdsmiljø

Den største arbejdsmiljømæssige risiko er kontakt med forureningens organofosfaterne (parathion og malathion), der som tidligere nævnt er meget toksiske og er til stede i høje koncentration i sedimentet på lokaliteten. En arbejdsmiljøvurdering vil derfor skulle baseres hovedsageligt på disse forbindelser, skønt de andre forbindelser stadig kan have en vis relevans, hvis de stiller anderledes krav til sikkerhedsudstyr end organofosfaterne.

Organofosfaterne har en kraftig lugt, lugtgener vil derfor være en del af de arbejdsmiljømæssige gener. Dette har dog den positive effekt, at det vil være tydeligt, hvornår der er risiko for en skadelig påvirkning fra stoffer. Desuden vil nødvendigheden af brug af sikkerhedsudstyr tydeliggøres.

Da organofosfaterne optages let ved kontakt med huden, samt ved indånding, kontakt med øjnene og direkte indtagelse vil anvendelsen af følgende sikkerhedsudstyr være påkrævet under arbejdet på lokalitet:

- Heldækkende øjen- og åndedrætsværn
- Kemikalieresistente heldragter, handsker og støvler med tætte overlapninger.

Forurenet sikkerhedsudstyr bør vaskes før det fjernes, så forurening ikke overføres til huden.

Der bør desuden anvendes arbejdstøj til arbejdet på lokaliteten efter samme princip som hos Cheminova A/S. Desuden bør det være en del af arbejdsrutinen, at der vaskes hænder, arme og ansigt før der ryges, spises eller drikkes.

Gravemaskinudstyr skal være forsynet med overtrykskabine med friskluftsforsyning eller flaskebatteri, såfremt der ikke kan findes egnet

filterudstyr. Desuden vil det hjælpe på spredningen af støv og aerosoler, hvis snegleboret udstyres med en afskærmningshætte. Tilsvarende skal der foretages en teknisk sikring af mandskabsfaciliteter, hvis ikke det er muligt at finde en optimal placering af faciliteterne i forhold til depotområdet.

Det vil lette og styrke sikkerhedsarbejdet, at anlægsfasen ikke er mandskabstung, hvorved risikoen for svigt i sikkerhedsarbejdet vurderes at være lille. I tilfælde af en sikkerhedsbrist vil der kunne opstå en række forgiftningssymptomer. Nedenfor er givet en række hhv. akutte og kroniske effekter ved kontakt med organofosfaterne /59/.

Af akutte effekter kan nævnes:

- Hovedpine
- Kvalme, diarré og opkastning
- Svimmelhed og sløret syn
- Kramper
- Øget svedproduktion
- Sammentrækning eller udvidelse af pupiller
- Slimsekretion fra mund og næse

Og i tilfælde af en mere alvorlig forgiftning:

- Trykken for brystet og åndedrætsbesvær
- Sløret tale
- Mangel på koordination og reflekser
- Bevidstløshed (i yderste konsekvens efterfulgt af død)

Af kroniske effekter kan nævnes:

- Hukommelsestab
- Koncentrationsbesvær
- Nedsat reaktionsevne
- Desorientering
- Personlighedsforandringer, herunder depression og irritabilitet
- Skader på lever og andre indre organer
- Skader på nervesystemet

Da symptomerne optræder fra få minutter efter en påvirkning til adskillige timer senere, bør arbejderne også være opmærksomme på eventuelle akutte effekter efter arbejdsdagen er forbi.

Som tidligere anført er organofosfaterne cholinesterasehæmmere. Tegn på cholinesterasehæmmning kan påvises i blodprøver. Som en del af et helbredsmæssigt monitoringsprogram vil det derfor være en mulighed at tage regelmæssige blodprøver fra personer, der arbejder med stofferne over længere perioder.

Der forventes ikke at være specielle arbejdsmiljømæssige risici som følge af den specifikke oprensningsskema.

## 5.7 Potentielle "treatment-train" løsninger

I tilfælde af, at ikke alle forbindelserne vil blive fuldstændig nedbrudt ved en kildeoprensning med nul-valent jern, da vil det være en mulighed at

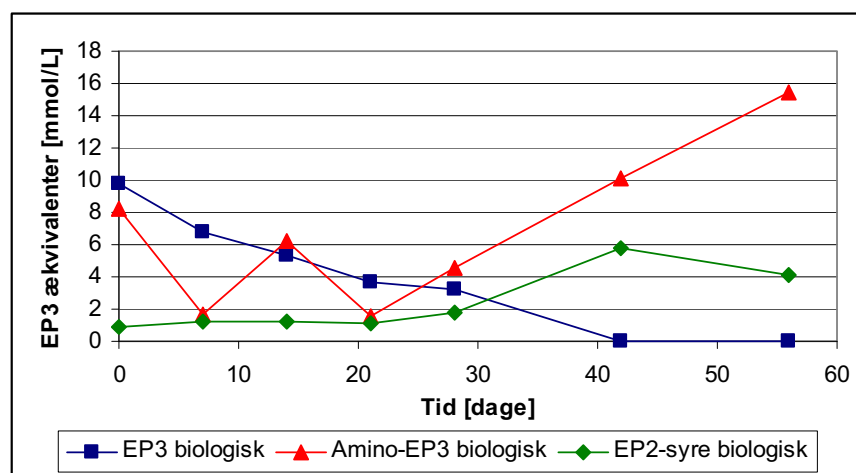


kombinere metoden med andre afværgeteknologier i et såkaldt "treatment-train".

#### 5.7.1 Reinfiltration af iltet drænvand

Ud fra resultaterne af de udførte laboratorieforsøg kan der rejses tvivl om, hvorvidt en fuldstændig nedbrydning af diestrene vil finde sted. Diestrene er langt mindre toksiske end de andre forbindelser på lokaliteten, hvorved de ikke forventes at udgøre en betydelig risiko ved udsivning til omgivelserne. Det vil dog være på sin plads, at undersøge alternative oprensningsteknologier for disse forbindelser, hvis yderligere undersøgelser af diestrenes nedbrydelighed bekræfter, at forbindelserne kun vil blive delvist nedbrudt.

Der er i tidligere undersøgelser af parathions nedbrydelighed under aerobe forhold set en indikation på, at diestrene også er aerobt nedbrydelige /60/. I figur 5.7.1 ses det, at der sker et fald i EP2-syre efter parathion er nedbrudt.



Figur 5.7.1: Undersøgelse af aerob biologisk omdannelse af parathion (EP3) /60/.

Hvis en nærmere undersøgelse af diestrenes nedbrydelighed under aerobe forhold giver positive resultater, vil det være muligt at supplere nul-valent jern teknologien med en aerob nedbrydning af den mængde af diestrene, der vil være indeholdt i drænvandet fra det indspunsede område. Dette vil kunne gøres i form af en iltning og reinfiltration af opsamlet drænvand (eventuelt kombineret med en tilsætning af mikroorganismer) et stykke fra brændingszonen for at udnytte sediments naturlige nedbrydningsegenskaber. Da diestrene ikke giver anledning til de store miljømæssige eller æstetiske effekter, vil dette kunne være en holdbar løsning til at få fjernet de sidste rester af forureningen.

#### 5.7.2 Oprensning i jernspånebede

I tilfælde af at kildeoprensningen med nul-valent jern ikke får fjernet alle forbindelserne fuldstændigt, vil det være muligt at kombinere kildeoprensningen med en oprensning af drænvandet. Dette kan gøres ved at etablere jernspånebede omkring drænrørerne, der dermed kommer til at virke som passive jernfiltre. På grund af den dybde drænrørerne er etableret i, kan et alternativ dog være at etablere kolonner med nul-valente jernspåner på udvalgte steder over drænene. Herved vil eventuelle restforbindelser, der ikke er blevet nedbrudt under "ZVI-clay" behandlingen, kunne nedbrydes. Dette kunne f.eks. vise sig at være en god kombinationsmulighed i forbindelse med MCPA, der før er fundet effektivt nedbrudt under lignende forhold.

## 6 Forslag til pilotskalaprojekt

### 6.1 Introduktion

Det er i rapporten vurderet, at den bedst egnede nul-valent jern baserede teknologi til oprensning af lokaliteten er ZVI-clay teknologien. Det anbefales derfor, at et pilotskalaprojekt udføres ved anvendelse af denne metode.

Vurderingen af teknologien er baseret på de positive resultater af laboratorieforsøgene med nul-valent jern til nedbrydning af hovedparten af de forurenende forbindelser. I et projektskalaprojekt af en længere varighed på omkring ét år vil det forventes, at parathion og malathion vil nedbrydes til under detektionsgrænsen, mens der af de resterende forbindelser vil ske en delvis om end en klart signifikant nedbrydning. Dette dog eventuelt med undtagelse af diestrene og MCPA, hvor nedbrydningskinetikken er mere usikkert belyst.

Blandt fordelene ved ZVI-clay teknologien kan nævnes den effektive kontakt mellem jernet og DNAPL-forureningen, der sikres gennem den homogeniserende opblandingsproces. Kontakten mellem det reaktive materiale og forureningen forbedres yderligere via den emulgerende effekt som leret, der tilsættes sammen med jernet, har på DNAPL-forureningen. Desuden vil den permeabilitetsreducerende effekt af det tilsatte ler bevirke, at forureningen bl.a. stabiliseres nedadtil. Dette er en fordel i forbindelse med, at det indskudte gytjelag brydes og oprenses under processen. Uden den stabiliserende effekt af leret ville et brud på gytjelaget kunne resultere i en forureningsspredning til det nedre magasin.

Det er sandsynligt, at anvendelse af ZVI-clay teknologien er tilstrækkeligt til en oprensning af lokaliteten. I tilfælde af at den impermeabilitet, der skabes ved anvendelse af teknologien, er uønsket, da vil det være muligt, at anvende en tilsvarende metode uden tilsætning af ler. Dette kan eventuelt være i form af, at blot tilsætte jernet uden leret, eller ved at tilsætte guar gummi i stedet for leret. Ved anvendelse af guar gummi vil fordelene i forbindelse med en homogen opblanding af jernet være nogenlunde de samme som med leret, men der opnås ikke de efterfølgende positive effekter. Desuden giver metoden ekstra overvejelser i forbindelse med nedbrydningen af guar gummi efter tilsætningen, og det nedbrudte guar gummi vil være en betydelig kulstofkilde. ZVI-clay metoden er desuden den bedst afprøvede og dokumenterede metode til processen.

### 6.2 Formål med pilotprojekt

På baggrund af de lovende forsøgsresultater med nul-valent jern til oprensning af de forurenende forbindelser ved Høfde 42 vurderes det, at der er baggrund for at foretage et pilotskalaforsøg på lokaliteten.

Det overordnede formål med pilotskalaprojektet vil være en afprøvning af anvendeligheden og effektiviteten af nul-valent jern under feltrealistiske

forhold med henblik på en senere fuldskalaoprensning af forureningen. For at opfylde dette mål vil det i pilotprojektet være nødvendigt at undersøge:

- egnetheden af "ZVI-clay" teknologiens som afværgemetode på den specifikke feltlokalitet
- tilstrækkeligheden af det i laboratoriet fundne jern/sediment-forhold på 50 g/kg til at fjerne alle de forurenende forbindelser
- nedbrydningen af de mere svært nedbrydelige forbindelser såsom diestrene og MCPA over en længere tidsperiode

Undersøgelserne vil hovedsageligt skulle foregå i felten, mens undersøgelserne af nedbrydeligheden af diestrene og MCPA vil blive suppleret med forsøg i laboratoriet.

De i pilotprojektet planlagte aktiviteter vil skulle sikre resultater, der kan danne baggrund for en konkret plan om, hvordan metoden kan anvendes i forbindelse med et fuldskalaprojekt på lokaliteten.

### 6.3 Aktiviteter i pilotprojekt

For at opfylde formålet med pilotprojekt er der en række aktiviteter, der skal igangsættes. For at opnå det ønskede udbytte af disse aktiviteter er det nødvendigt med en projektperiode på minimum ét år.

#### 6.3.1 Afprøvning af "ZVI-clay" teknologien

For at afprøve "ZVI-clay" teknologien som afværgemetode på lokaliteten vil det være nødvendigt med et mindre forsøgsområde af 3x3 m indenfor det spunsede område. For at give det bedste billede af kildeoprensningens effektivitet ved anvendelse af den pågældende metoden vil forsøgsområdet skulle placeres i et hotspot med fri organisk fase. Metoden kan afprøves i en dertil designet spunscelle, men da metoden ved iblanding af ler nedsætter det behandlede områdes permeabilitet kraftigt, er en spunscelle ikke påkrævet. Metoden kan med fordel afprøves uden spunscellen, hvorved det kan bekræftes, at permeabiliteten af det behandlede område mindskes, og at opblandingen er effektiv.

For at igangsætte afprøvningen af "ZVI-clay" teknologien på lokaliteten vil det være nødvendigt at indhente det for metoden nødvendige entreprenørustyr. Det normalt anvendte udstyr vil dog være for stort i forbindelse med et pilotskalaprojekt, da de anvendte sneglebor typisk er 2-2,5 m i diameter. I stedet skal der anvendes et mindre sneglebor med en diameter på omkring 50 cm. Bor af denne størrelse har været anvendt i pilotskalaprojekter i udlandet, men har den ulempe at de homogeniserer det forurenede sediment og jernet dårligere end de større bor, der vil skulle bruges under en fuldskalaoprensning /38/.

Med det lille bor forventes det, at pilotprojektet kan udføres ved anvendelsen af udstyr, baseret på normalt brøndboringsudstyr kombineret med et anlæg til soil-mixing, der relativt nemt kan konstrueres. Det reaktive jern vil skulle iblandes boremudderet og leveres igennem en hul borestang. Mængden af jern i boremudderet skal tilpasses så det endelige jern/sediment-forhold i forsøgsområdet tilnærmelsesvis bliver 50 g/kg (omkring 5 tons jern). Mens indholdet af ler i blandingen skal resultere i et lerindhold på ca. 1 % i det opblandede sediment (omkring 1 ton ler), hvilket opnås ved et indhold på

omkring 10 % ler i suspension i boremudderet /36/. Ved hjælp af snegleboret vil jernet blive opblandet med det forurenede sediment, hvor effektiv denne opblanding er, kan i laboratoriet efterfølgende undersøges på udtagne prøver ved at måle på jernindholdet.

For at undgå områder uden reaktivt materiale er det vigtigt, at de opblandede sedimentkolonner overlapper hinanden. Dette betyder, at der med den nævnte diameter af boret skal foretages omkring 45 nedboringer. Arbejdet med boringerne forventes at kunne gennemføres i løbet af ganske få arbejdsdage.

Det forventes, at der i forsøgsområdet vil være forurenede sediment fra grundvandsspejlet omkring kote +1 m og ned til det indskudte gytjelag omkring kote -3 m. Derover er det et lag på omkring 2 m af uforurenede jord overdækket af en plastmembran. I projektet vil der altså skulle behandles et sedimentvolumen på omkring 54 m<sup>3</sup>, hvorefter membranen skal retableres.

Under arbejdet i forbindelse med afprøvning af "ZVI-clay" teknologien vil der være en risiko for kontakt med forureningens toksiske forbindelser. Anlægsfasen i pilotprojektet vurderes dog, at være for kortvarig til at forårsage kroniske effekter på helbredet. Anvendelsen af det i afsnit 5.6.2 omtalte sikkerhedsudstyr vil dog stadig være påkrævet, da de akutte effekter stadig er af relevans i pilotprojektet.

#### 6.3.2 Monitorering af nedbrydningsprocesserne

For at monitorere nedbrydningen af de forskellige forurenende forbindelser vil der igennem projekt perioden løbende skulle udtages prøver fra forsøgsområdet. Disse skal analyseres for de samme 17 forbindelser, som er blevet undersøgt i dette 1.fase projekt (se tabel 3.4.1), hvor analyserne foretages af Cheminova A/S. I denne forbindelse vil der skulle udarbejdes et egentlig monitoringsprogram.

De første prøver vil skulle udtages inden iblandingen af jern bliver foretaget. Da sedimentet på dette tidspunkt endnu ikke er homogeniseret, vil der skulle udtages et relativt stort antal prøver, da den største variation i koncentrationerne må forventes at findes på dette tidspunkt. Af de efterfølgende prøver vil de første skulle udtages relativt kort efter feltforsøgets opstart, og udtagningen af prøver vil være mere hyppig i starten af projektperioden. Herved vil det bedst kunne vurderes, om nedbrydningen af de forurenende forbindelser som forventet forløber tilfredsstillende. I tabel 6.3.1 nedenfor er givet en oversigt over prøveudtagningerne i pilotskalaprojektet.

Tabel 6.3.1: Oversigt over prøveudtagninger efter projektets start.

Tidspunkt for prøveudtagningen efter projektets start	Antal prøver
0 uger	15 stk.
2 uger	8 stk.
5 uger	8 stk.
10 uger	8 stk.
20 uger	8 stk.
35 uger	8 stk.
52 uger	8 stk.

Der skal desuden løbende udtages vandprøver i forsøgsområdet, for at kunne undersøge resultaterne før, under og efter soil-mixingen, over det år som

pilotprojektet forløber. Da udtagningen af prøver fra traditionelle borer i lavpermeable horisonter er relativt vanskelig, kan der i stedet for borer installer 3 prøvetagnings sugeskopper, der er specielt udviklet til dette formål /61/.

I forbindelse med udtagningen af vandprøver skal der også etableres fire borer lige udenfor forsøgsområdet. Ved at analysere for de forskellige forbindelser i vandprøverne fra borerne rundt om området vil en eventuel udsivning af forureningen kunne undersøges i et vist omfang. I det behandlede område vil koncentrationerne pga. opblandingen være tilnærmelsesvis de samme i hele dybden, mens langt de største koncentrationer udenfor det behandlede område vil være at finde nær det indskudte gytjelag, hvor den fri organiske fase befinder sig. Udsivningen vil derfor skulle måles relativt tæt på grundvandsspejlet, hvor baggrundsforureningen er mindst.

Tidspunkterne for prøveudtagning af vandprøverne vil være sammenfaldende med dem for udtagning af sedimentprøver, hver gang vil der blive udtaget 7 prøver.

De løbende prøveudtagninger vil muliggøre en undersøgelse af stoffjernelsen med tiden i det behandlede område, samt i vandet der forlader området. Dette vil bl.a. tjene til at kunne justere jernmængden i forbindelse med et fuldskalaprojekt, hvis den udvalgte jernmængde enten viser sig utilstrækkelig eller langt rigelig. Desuden muliggøres en vurdering af, om en behandling af drænvandet i spånebede vil blive nødvendig.

Det vil desuden muliggøre udregningen af nye nedbrydningskonstanter, hvorved der kan foretages en mere sikker vurdering af tidshorisonten for oprensningen af Høfde 42 med den anvendte teknologi. Ved anvendelse af "ZVI-clay" teknologien vil nedbrydningskonstanterne kunne bruges sammen med gennemsnitskoncentrationer af forbindelserne i det område der skal oprenses, da sedimentet ved "ZVI-clay" metoden som nævnt vil blive homogeniseret.

Desuden vil den længere tidshorisont for projektet muliggøre en yderligere klarlægning af nedbrydeligheden af de langsomt nedbrydelige forbindelser såsom diestrene og MCPA.

### 6.3.3 Supplerende laboratorieforsøg

I forbindelse med pilotskalaprojektet kan der med fordel foretages enkelte supplerende laboratorieforsøg omhandlende de mere svært nedbrydelige forbindelser. Herunder en undersøgelse af MCPAs nedbrydelighed under kontrollerede forhold, samt muligheden for aerob nedbrydning af diestrene.

Til undersøgelsen af nedbrydeligheden af MCPA vil det være muligt, at foretage enkelte forsøg med det i felten anvendte mikrojern og MCPA som den eneste forbindelse. Forsøgene vil kunne konstrueres, så der ikke vil være den samme usikkerhed på koncentrationer, som det var tilfældet i de allerede udførte forsøg med forurenede sediment. Hermed vil selv en langsom nedbrydning blive tydeliggjort. Forsøget kan desuden igangsættes forskudt for feltforsøget med en længere forsøgsperiode, hvis dette skulle blive nødvendigt.

Eftersom det forventes, at diestrene er svært nedbrydelige, kan afværgeteknologien resultere i, at der vil blive frigivet diestre til drænvandet. Da der i tidligere undersøgelser er set indikationer på aerob nedbrydning af

diestrene, men at dette ikke er tilbundsgående belyst, kan der udføres aerobe nedbrydningsforsøg af diestrene i laboratoriet repræsenterende et let påvirket sediment. Findes der således en væsentlig aerob nedbrydning sted, kunne en efterpoleringsløsning være at reinfiltrere det opsamlede drænvand et stykke fra brændingszonen.

#### 6.4 Overslagsbudget for pilotskalaprojekt

Overslagsbudgettet for pilotskalaprojektet indeholder de følgende aktiviteter:

- Etablering af arbejdsplads og faciliteter
- Arbejdsmiljøsikring
- Etablering af forsøgsområde på 3x3 m
- Konstruktion af soil-mixing udstyr
- Traditionelle soil-mixing borerer indenfor feltet (0,5 m) til 6 m's dybde
- Indkøb af jern fra Höganäs AB til behandling af ca. 54 m<sup>3</sup> sediment
- Installation af vandprøvetagningsudstyr
- Tilsyn
- Monitoringsprogram og løbende prøveudtagning i projektperioden
- Transport og ophold
- Supplerende laboratoriearbejde
- Udarbejdelse af rapport
- Møder
- Lønninger

Dertil kommer overhead på 24 % af omkostningerne for M&R, samt et tillæg på 10 % af omkostningerne til uforudsete yderligere udgifter.

I tabel 6.4.1 nedenfor er givet en oversigt over de forventede omkostningerne.

Tabel 6.4.1: Oversigt over fordelingen af omkostninger i budgettet for pilotskalaprojektet. Alle priser er angivet i kr. ekskl. moms.

Aktivitet	Antal	Enhedspris	Omkostning
<b>Anlægsarbejde:</b>			
Etablering af arbejdsplads & faciliteter			50.000,-
Arbejdsmiljøsikring			15.000,-
Borerer (0,5 m diameter)	270	1000 kr/m	270.000,-
Konstruktion af soilmixing udstyr			75.000,-
Indkøb af jern fra Höganäs AB	5	2600 kr/ton	13.000,-
Reetablering af membran			50.000,-
Tilsyn			25.000,-
<b>Monitoring, prøvetagning &amp; lab. arbejde:</b>			
Monitoringsprogram			55.000,-
Prøvetagning			30.000,-
Transport og ophold			25.000,-
Diverse materialer			15.000,-
<b>Lønninger:</b>			
COWI: VIP, senior	150	800 kr/time	120.000,-
M&R: VIP, fast	80	340 kr/time	27.000,-
VIP, løs	4	27.000 kr/måned	108.000,-
Medhjælpere	100	250 kr/time	25.000,-
Sum			903.000,-
Overhead			188.000,-
Uforudsete udgifter			90.000,-
<b>Total</b>			<b>1.181.000,-</b>

De samlede omkostninger forventes således, at andrage 1.181.000 kr. ekskl. moms.

Det er antaget, at Cheminova A/S igen foretager analyserne af de forurenende forbindelser, hvor det vil være nødvendigt med analyse af 63 sedimentprøver og 49 vandprøver. Mens det supplerende laboratoriearbejde vil blive udført af M&R, DTU.

Skulle det blive aktuelt, at anvende guar gummi som et alternativ til ler i opblandingsprocessen, da vil omkostningerne til et pilotskalaprojekt blive lignende dem i tabel 6.4.1. Ved en afprøvning af begge typer stabiliserende materialer, da vurderes omkostningerne at ville stige med 30-40 %, hvilket hovedsageligt vil skyldes ekstra omkostninger i forbindelse med dobbelt så mange boringer og prøver, mens omkostninger til de andre poster i tabel 6.4.1 vil forblive relativt uændrede. Desuden vil det ved anvendelse af guar gummi blive nødvendigt med en spuncelle, da en transport af de forurenende forbindelser til og fra det behandlede område ikke vil være forhindret af en reduceret permeabilitet i dette tilfælde.

# 7 Konklusion

## 7.1 Laboratorieforsøg

I laboratorieforsøgene blev det fundet, at et jern/sediment-forhold på 5 g/kg var nødvendigt for, at der begyndte at ske en nedbrydning. Det var dog nødvendigt med et forhold på omkring 50 g/kg for, at der indenfor en behandlingstid på omkring 3 måneder skete en betydelig massereduktion af hovedparten af de analyserede forbindelser, samt en betydelig toksicitetsreduktion af prøvernes vandfase.

Det blev fundet at de meget toksiske moderforbindelserne malathion og methyl- og ethyl-parathion kunne nedbrydes fra høje koncentrationer til under detektionsgrænsen (>99 %) på relativ kort tid, samt at der sideløbende og/eller efterfølgende skete en betydelig reduktion af en række nedbrydningsprodukter, heriblandt p-nitrofenol (>90 %), methyl- og ethyl-amino-parathion (~50 % af den producerede mængde) og gruppen af mælte triestre (~50 %). Desuden sker der en noget langsommere nedbrydning af E-sulfotep (30-50 %). Da E-sulfotep er relativt toksisk, er det vigtigt, at der også sker en betydelig nedbrydning af denne forbindelse. I tidligere batchforsøg med forurenede sediment og jernpartikel er der fundet en signifikant nedbrydning på op til 86 % af E-sulfotep, hvorved det er sandsynligt, at der ved en længere reaktionstid vil ske en betydelig reduktion af E-sulfotep.

For diestrene, der er sidste led i nedbrydningsvejen, foregik nedbrydningen betydeligt langsommere end for de andre fosforholdige forbindelser. Overordnet set skete der en produktion af diestrene. I batchforsøgene blev det dog set, at denne produktion foregik i første halvdel af forsøgsperioden, hvor malathion og parathion nedbrydes, hvorefter der i den sidste halvdel af forsøget skete en nedbrydning af diestrene. Med den rette mængde jern og en lang nok behandlingstid vurderes det derfor, at langt hovedparten af de fosforholdige forbindelser vil kunne nedbrydes.

For de klorerede forbindelser, MCPA og 4-klor-kresol, foregik nedbrydningen meget langsomt. For MCPA endog så langsomt, at der ikke med sikkerhed kunne fastslås en nedbrydning på grund af resultaternes usikkerhed. Da det i tidligere undersøgelser er fundet at MCPA nedbrydes i vandfasen ved tilsætning af nul-valent jern, vurderes det dog, at MCPA med en lang nok behandlingstid også vil kunne nedbrydes. En mere grundig nedbrydning af MCPA i forbindelse med et pilotskalaprojekt er dog nødvendig.

For begge forsøg med et jern/sediment-forhold på 50 g/kg blev der observeret en toksicitetsreduktion på op til 50-55 gange. Denne ganske betydelige toksicitetsreduktion vurderes i høj grad at skyldes nedbrydning af malathion og især methyl- og ethyl-parathion. Mens det er forventeligt at toksiciteten vil reduceres yderligere med tiden efterhånden som de andre forbindelser og især E-sulfotep og amino-parathion nedbrydes helt.

Sammenligner man de tre anvendte jerntyper ses det, at mikrojern i begge typer laboratorieforsøg er mest effektivt til at få forbindelserne i forureningen



ved Høfde 42 nedbrudt. I batchforsøgene er spånejernet ikke så effektivt som de to andre jerntyper, mens nanojernet i kolonneforsøgene har en meget begrænset effekt. Da der ikke er nogle økonomiske argumenter imod at bruge mikojernet frem for en af de andre jerntyper, tværtimod, da vurderes det, at denne jerntype vil være bedst eget til et feltforsøg og en eventuel fuldskalaoprensning.

## 7.2 Fremtidige feltforsøg

På baggrund af de i laboratoriet fundne resultater og de i litteraturstudiet benævnte nul-valent jern afværgeteknologier er det fundet, at den bedst egnede afværgemetode på feltlokaliteten vil være "ZVI-clay" teknologien. Metoden består i en fysisk blanding af det forurenede sediment og jernet, og den er udvalgt på grund af en række forhold. Herunder kan nævnes de på lokaliteten gældende forhold, hvor metodens homogenisering af det forurenede sediment og jernet ikke stiller krav til en præcis lokalisering af den fri fase for at opnå en homogen nedbrydning i hele det behandlede område. Samtidig giver teknologien en reduceret permeabilitet, hvor den følgende øgede opholdstid desuden kan være medvirkende til en forbedret nedbrydningseffektivitet i den dannede emulsion af DNAPL, jern og ler. Desuden er metoden velegnet til de lidt større jernpartikler, herunder mikrojernet, der blev vurderet til at være det bedst egnede mod de forurenende forbindelser.

Metoden stiller dog en række arbejdsmiljømæssige krav, da organofosfaterne udgør en reel risiko ved kontakt med forbindelserne, da disse er meget toksiske og tilstedeværende i høje koncentrationer i sedimentet. Det forurenede sediment vil blive delvis blotlagt i arbejdsprocessen med opblandingen af jern og sediment. Brugen af sikkerhedsudstyr vil derfor være påkrævet, og ved længere tids arbejde på lokaliteten kan et helbredsmæssigt monitoringsprogram anbefales.

Ved anvendelse af nul-valent jern på lokaliteten forventes hovedparten af nedbrydningen af især de mest toksiske forbindelser (malathion og parathion), at kunne forløbe indenfor det første år med en væsentlig toksicitetsreduktion som resultat. I løbet af fem år forventes det yderligere, at hovedparten af nedbrydningsprodukterne er nedbrudt, det er dog muligt at der vil være en vis mængde triestre tilbage, samt en del diestre. Disse forventes dog at nedbrydes i de følgende år af spunsvæggens levetid, så længe det nul-valente jern forbliver reaktivt. Det vil dog kræve yderligere undersøgelser at give et konkret bud på en nedbrydningstid af især diestrene.

For at undersøges nedbrydningen af forureningen nærmere foreslås det, at der udføres et pilotskalaprojekt med nul-valent mikrojern på lokaliteten. I projektet vil anvendeligheden og effektiviteten af "ZVI-clay" teknologien til oprensning af Høfde 42 skulle undersøges. Herunder om det i laboratoriet fundne jern/sediment-forhold på 50 mg/kg er tilstrækkeligt til at fjerne de forurenende forbindelser under de for lokalitetens specifikke forhold. Samt om der også sker en signifikant nedbrydning af de mere svært nedbrydelige forbindelser såsom diestrene og MCPA.

Pilotskalaprojektet foreslås udført på et mindre område af 3x3 m i et hotspot indenfor den etablerede spunsvæg. Det forventes, at der ved udførelsen af pilotprojektet kan anvendes udstyr, baseret på normalt brøndboringsudstyr kombineret med anlæg til soil-mixing, der relativt nemt kan konstrueres.

Til monitorering af en massereduktion med tiden skal der udtages en række sedimentprøver ved forsøgets start, samt løbende gennem hele projektfasen. Monitoreringen af massereduktionen vil muliggøre en bestemmelse af nedbrydningskonstanter under feltrealistiske forhold. Dette vil kunne tjene til en justering af jern/sediment-forholdet i forbindelse med en fuldskalaoprensning af lokaliteten, samt en bedre vurdering af oprensningstiden for forureningen på Høfde 42 ved den anvendte teknologi.

Omkostningerne for pilotskalaprojektet forventes at beløbe sig i 1.181.000 kr., mens en fuldskalaoprensning af forureningen på baggrund af de foreliggende data forventes at koste omkring 900 kr/m<sup>3</sup>. Hvis det antages, at der skal behandles 80.000 m<sup>3</sup> forurenede sediment, da vil en samlet overslagpris for oprensningen af Høfde 42 ligge i intervallet 70-75 mio. kr.



## 8 Litteraturliste

- /1/ Teknik og Miljø, Ringkjøbing Amt (2001): Høfde 42. Undersøgelse af forureningssituationen ved høfde 42 og "Cheminovahullet" på Harboøre Tange.
- /2/ NIRAS Rådgivende ingeniører og planlæggere A/S (2001): Høfde 42, Harboøre Tange. Kemikalieaffaldsdepot. Afværgekatalog. Ringkjøbing Amt.
- /3/ Kjeldsen, P. (2004): Reaktive vægge og filtre med jernspåner - en sammenfatning. Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt, 916. pp. 1-48.
- /4/ Durant, N. & Cox, E. (2005): Nanoscale iron: An emerging technology for in situ treatment of halogenated organics and heavy metals in groundwater. ATV Møde Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, ATV Jord og Grundvand, Kgs. Lyngby, 141-150.
- /5/ Vastrup, T. (2005): Afprøvning af rensningsmetoder på pesticidforurenet grundvand. Eksamensprojekt. Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.
- /6/ Fjordbøge, A. (2005): Evaluering af nul-valent jern til oprensning af høfde 42 depotet. Eksamensprojekt. Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.
- /7/ Weisener, C., Sale, K.S., Smyth, D.J.A. & Blowes, D.W. (2005): Field column study using zerovalent iron for mercury removal from contaminated groundwater. Environmental Science & Technology, 39, 6306-6312.
- /8/ Teknik og Miljø, Ringkjøbing Amt (2003): Høfde 42. Statusrapport over forureningssituationen ved høfde 42 på Harboøre Tange.
- /9/ NIRAS Rådgivende ingeniører og planlæggere A/S (2004): Høfde 42, Harboøre Tange. Supplerende forureningsundersøgelser. Ringkjøbing Amt.
- /10/ Teknik og Miljø, Ringkjøbing Amt (2004): A DNAPL hotspot of organophosphorous pesticides.
- /11/ HOH Water Technology A/S (2001): Idekatalog. Afværgemuligheder over for restforureningen ved høfde 42, Harboøre Tange - Klitgrydedepotet og "Cheminovahullet". Ringkjøbing Amt.
- /12/ NIRAS Rådgivende ingeniører og planlæggere A/S (2005): Harboøre Tange - Supplerende undersøgelser omkring planlagt spunsvæg. Ringkjøbing Amt
- /13/ Hjemmeside for Ringkjøbing Amt: <http://www.ringamt.dk/>.
- /14/ COWI A/S (2005): Høfdedepot på Harboøre Tange Afværgeforanstaltning baseret på indspunsning - Særlige Betingelser og Beskrivelser (SBB). Ringkjøbing Amt.
- /15/ Gusmão, A. D., Campos, T. M. P., Nobre, M. M. M. & Vargas Jr., E. A. (2004): Laboratory tests for reactive barrier design. Journal of Hazardous Materials, 110, 105-112.
- /16/ Schrick, B., Blough, J. L., Jones, A. D. & Mallouk, T. E. (2002): Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel Iron Nanoparticles. Chemistry of Materials, 14, 5140-5147.
- /17/ Lowry, G. V. & Reinhard, M. (2001): Pd Catalyzed TCE Dechlorination in Water: Effect of  $[H_2]$ (aq) and  $H_2$  Utilizing Competitive

- Solutes on the TCE Dechlorination Rate and Product Distribution. *Environmental Science & Technology*, 35, 696-702.
- /18/ Kamolpornwijit, W., Liang, L., West, O. R., Moline, G. R. & Sullivan, A. B. (2003): Preferential flow path development and its influence on long term PRB performance: column study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66, 161-178.
  - /19/ Karri, S., Sierra-Alvarez, R. & Field, J. A. (2005): Zero Valent Iron as an Electron-Donor for Methanogenesis and Sulfate Reduction in Anaerobic Sludge. Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Arizona. Wiley InterScience.
  - /20/ Mackenzie, P. D., Horney, D. P. & Sivavec, T. M. (1999): Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 1-17.
  - /21/ Liu, Q. & Lowry, G. V. (2006): Effect of Particle Age ( $\text{Fe}^0$  Content) and Solution pH On NZVI Reactivity:  $\text{H}_2$  Evolution and TCE Dechlorination. *Environmental Science & Technology*, 40, 6085-6090.
  - /22/ Fernandez Sanchez, J. M., Sawvel, E. J. & Alvarez, P. J. J. (2004): Effect of  $\text{Fe}^0$  quantity on the efficiency of integrated microbial  $\text{Fe}^0$  treatment processes. *Chemosphere*, 54, 823-829.
  - /23/ Devlin, J. F., Klausen, J. & Schwarzenbach, R. P. (1998): Kinetics of Nitroaromatic Reduction on Granular Iron in Recirculating Batch Experiments. *Environmental Science & Technology*, 32, 1941-1947.
  - /24/ Gavaskar, A. R. (1999): Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 41-71.
  - /25/ Envirometal Technologies, Inc. (1997): Metal-enhanced dechlorination of volatile organic compounds using an aboveground reactor. Innovative technology evaluation report. US Environmental Protection Agency. Report EPA/540/R-96/503. Washington, USA.
  - /26/ Daily W.D.; Blake, R.G. (2001): Passive above ground iron filings treatment of contaminated groundwater. Poster at Containment 2001, International Containment & remediation Technology Conference and Exhibition, Orlando, USA.
  - /27/ Ghauch, A., Rima, J., Amine, C. & Martin Bouyer, M. (1999): Rapid Treatment Of Water Contaminated With Atrazine And Parathion With Zero Valent Iron. *Chemosphere*, 39, 1309-1315.
  - /28/ Agrawal, A. & Tratnyek, P. G. (1996): Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero Valent Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 30, 153-160.
  - /29/ Novak, P. J., Daniels, L. & Parkin, G. F. (1998): Enhanced Dechlorination of Carbon Tetrachloride and Chloroform in the Presence of Elemental Iron and *Methanosarcina barkeri*, *Methanosarcina thermophila*, or *Methanosaeta concillii*. *Environmental Science & Technology*, 32, 1438-1443.
  - /30/ Schüth, C., Bill, M., Barth, J. A. C., Slater, G. F. & Kalin, R. M. (2003): Carbon isotope fractionation during dechlorination of TCE in batch experiments with iron samples from reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66, 25-37.
  - /31/ Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S. & Lowry, G. V. (2005): TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environmental Science & Technology*, 39, 1338-1345.
  - /32/ Lowry, G. V. & Johnson, K. M. (2004): Congener-Specific Dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and Nanoscale Zerovalent Iron in a Water/Methanol Solution. *Environmental Science and Technology*, 38, 5208-5216.

- /33/ Zhang, W. x. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332.
- /34/ Schrick, B., Hydutski, B. W., Blough, J. L. & Mallouk, T. E. (2004): Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater. *Chemistry of Materials*, 16, 2187-2193.
- /35/ Geiger, C. L., Clausen, C. A., Reinhart, D. R., Brooks, K., Major, D. & Quinn, J. (2001): The In Situ Treatment of DNAPL with Zero Valent Iron Emulsions. 3rd International Containment Technology Conference, Florida State University, Tallahassee. Orlando. 3 sider.
- /36/ Tom Sale fra Colorado State University, Januar 2007, Personlig samtale.
- /37/ Bozzini, C., Simpkin, T., Sale, T., Hood, D. & Lowder, B. (2006): DNAPL Remediation at Camp Lejeune Using ZVI-Clay Soil Mixing.
- /38/ Olson, M. R. (2005): In situ remediation via admixing zero valent iron and clay: performance prediction. M. Sc. Thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado.
- /39/ Ashby, N. P. & Binks, B. P. (2000): Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 5640-5646.
- /40/ Abend, S., Bonnke, N., Gutschner, U. & Lagaly, G. (1998): Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. *Colloid Polymer Science*, 276, 730-737
- /41/ John Vogan fra EnviroMetal Technologies Inc. (ETI), Januar 2007, Personlig samtale.
- /42/ Lynch, P. L. (1998): Deployment of an innovative thermally enhanced soil mixing process augmented with zero-valent iron. Environment, Safety and Health, Argonne National Laboratory, Illinois. U.S. Department of Energy.
- /43/ Moos, L. P. (1998): Optimization of soil mixing technology through metallic iron addition. Environment, Safety and Health, Argonne National Laboratory, Illinois. U.S. Department of Energy.
- /44/ Landis, R. C., Griffith, R. J., Shoemaker, S. H., Schultz, D. S. & Quinton, G. C. (1996): Development of an Integrated in-situ Remediation Technology. The DuPont Company.
- /45/ Powell, R. M., Powell, P. D. & Puls, R. W. (2002): Economic Analysis of the Implementation of Permeable Reactive Barriers for Remediation of Contaminated Ground Water. National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency.
- /46/ Gavaskar, A., Tatar, L. & Condit, W. (2005): Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation. Naval Facilities Engineering Service Center, Californien.
- /47/ Butler, L. C., Staiff, D. C., Sovocool, G. W. & Davis, J. E. (1981): Field disposal of methyl parathion using acidified powdered zinc. *Journal of Environmental Science & Health*, B16, 49-58.
- /48/ Keum, Y. S. & Li, Q. X. (2004): Reduction of nitroaromatic pesticides with zero valent iron. *Chemosphere*, 54, 255-263.
- /49/ Liu, Y., Yang, F., Yue, P.L. & Chen, G. (2001): Catalytic dechlorination of chlorophenols in water by palladium/iron. *Water Research*, 35, 1887-1890.
- /50/ Kabir, A. & Marshall, W. D. (2001): Dechlorination of pentachlorophenol in supercritical carbon dioxide with a zero-valent silver-iron bimetallic mixture. *Green Chemistry*, 3, 47-51.
- /51/ Morales, J., Hutcheson, R. & Cheng, I. F. (2002): Dechlorination of chlorinated phenols by catalyzed and uncatalyzed Fe(0) and Mg(0) particles. *Journal of Hazardous Materials*, 90, 97-108.

- /52/ Wilkin, R. T & McNeal, M. S. 2003. Laboratory evaluation of zero valent iron to treat water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere*, 53, 715-725.
- /53/ Weisener, C., Sale, K.S., Smyth, D.J.A. & Blowes, D.W. (2005): Field column study using zerovalent iron for mercury removal from contaminated groundwater. *Environmental Science & Technology*, 39, 6306-6312.
- /54/ Carvalho, F. D., Machado, I., Martínez, M. S., Soares, A. & Guilhermino, L. (2003): Use of atropine treated *Daphnia magna* survival for detection of environmental contamination by acetylcholinesterase inhibitors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54, 43-46.
- /55/ ISO 6341 (1996): Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Clado-cera, Crustacea) – Acute toxicity test. 3<sup>rd</sup> edition. International Organization for Standardization, Schweiz.
- /56/ OECD (1996): *Daphnia magna* reproduction test. OECD Guidelines for Testing of Chemicals No. 202.
- /57/ Shackelford, C., Sale, T. & Liberati, M (2005): In-Situ Remediation of Chlorinated Solvents using Zero Valent Iron and Clay Mixtures: A Case History, *Geo-Frontiers*.
- /58/ CDM Federal Programs Corporation (2002): Final Remedial Action Report for Lasagna™ Phase IIb In-Situ Remediation of Solid Waste Management Unit 91 at the Paducah Gaseous Diffusion Plant, Paducah, Kentucky. U.S. Department of Energy.
- /59/ Material Safety Data Sheet for parathion.
- /60/ DHI Institut for Vand og Miljø (2005): Anaerob omdannelse af parathion i sediment fra Høfde 42. Ringkjøbing Amt.
- /61/ Raun, K.D. & Tuxen, N. (2006): Installationer og prøvetagning umættet zone. Intern rapport under projektet RAP- Risikovurdering af Punktkilder. Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.

Følgende bilag indeholder noten "Literature review of nanoscale and microscale zero valent iron applications in DNAPL source areas and plumes", der er udarbejdet af GeoSyntec Consultants og er en del af projektets litteraturstudie.



*Prepared for:*

Institute of Environment & Resources  
Technical University of Denmark  
Bygningstorvet  
DK-2800 Kgs. Lyngby

# **LITERATURE REVIEW OF NANOSCALE AND MICROSCALE ZERO VALENT IRON APPLICATIONS IN DNAPL SOURCE AREAS AND PLUMES**

*Prepared by:*



**GEOSYNTEC CONSULTANTS**

10015 Old Columbia Road, Suite A-200  
Columbia, Maryland 21046

GeoSyntec Project Number MR0492  
GeoSyntec Document Number MD06123

20 June 2006

## TABLE OF CONTENTS

I.	Nano- and Microscale Technologies and Products .....	1
i.	Fe/B.....	1
ii.	RNIP .....	2
iii.	ZLoy™.....	2
iv.	NanoFe™.....	2
v.	Polymetallix™ .....	2
vi.	Bimetallic Nanoscale Particles .....	3
vii.	Emulsified Nano- and Microscale ZVI.....	3
viii.	Surface-Modified Nanoscale ZVI.....	3
ix.	Price of ZVI and Product Comparison.....	3
II.	Injection methods .....	5
i.	Direct Injection of Aqueous Suspension .....	5
ii.	Direct Push Technology.....	5
iii.	Induced Fracturing.....	5
iv.	Pressure Pulse Technology .....	6
v.	ZVI-Clay Soil Mixing.....	6
III.	Case Studies.....	7
i.	Hunters Point (DNAPL Residual/Source Area) .....	7
ii.	Naval Air Station Jacksonville .....	8
iii.	Naval Air Engineering Station Lakehurst.....	9
iv.	NASA Launch Complex 34 (DNAPL Source Area) .....	10
v.	Edwards Air Force Base Site 282 .....	11
vi.	Martinsville .....	13

IV. Some Considerations and Guidelines for Field Application of Nanoscale ZVI .....	13
V. References .....	15

## **Literature Review of Nanoscale and Microscale Zero Valent Iron Applications**

In the past few years, the number of commercially available nanoscale zero valent iron (ZVI) technologies has increased while research continues to explore the mechanisms for treatment and to improve the delivery of the particles to the subsurface. Recent reviews of the state of nanoscale and microscale ZVI technology have been presented by the Permeable Reaction Barrier Action Team of the Remediation Technologies Development Forum (RTDF, 2004) and the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2005). More recently, the Naval Facilities Engineering Command (NAVFAC) has issued a cost and performance report of applications of nanoscale and microscale ZVI technologies at three Naval sites (Gavaskar et al., 2005). This appendix presents a summary of these works and other new developments in currently available and developing nanoscale and microscale ZVI technologies and products for treatment of dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) source areas. The discussion herein includes a summary of nanoscale and microscale ZVI technologies and products, injection methods and case studies of relevant applications of ZVI technologies.

Like any in situ remediation technology that is applied for remediation of DNAPL source areas, nanoscale and microscale ZVI do not directly treat DNAPL. Rather, treatment of DNAPL constituents occurs in the dissolved phase, proximal to the DNAPL-water interface. Through this process, it is hypothesized that nanoscale and microscale ZVI can accelerate the dissolution of DNAPL.

### **I. NANO- AND MICROSCALE TECHNOLOGIES AND PRODUCTS**

#### **i. Fe/B**

Researchers at Lehigh University have developed a process to produce nanoscale ZVI particles (Fe/B) with an average size of 10-100 nanometers (nm) and a surface area of 33.5 m<sup>2</sup>/g by precipitating iron with sodium borohydride (Wang and Zhang, 1997). The particles are highly reactive with a Fe<sup>0</sup> core (~99%) and an oxide shell (1%). Fe/B

particles have a spherical shape. Boron is incorporated into the particle as part of the precipitation reaction either as a borate outer shell or a dopant within the particle (Nurmi et al, 2005).

## **ii. RNIP**

Reactive nanoscale iron particles (RNIP) are a commercially available nanoscale ZVI product from Toda Kogyo Corporation (Onoda, Japan). RNIP are synthesized by the reduction of iron oxide particles by gas-phase hydrogen to produce a zero-valent iron core followed by passivation with water to form a magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) shell. Electron diffraction studies by Liu et al. (2005) confirm that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is the only iron oxide present. RNIP particles are shaped irregularly, and contain 30 to 70%  $\text{Fe}^0$  (Nurmi et al., 2005).

## **iii. ZLoy™**

ZLoy™ is a sub-micrometer, zero valent metal powder in a non-aqueous suspension produced by OnMaterials, LLC (San Diego, California). The metal powder is a ball-milled material. Propylene glycol and glycol ether are used as the solvent to limit exposure to water prior to injection, prevent particle agglomeration, and minimize the formation of iron oxides and hydroxides at the particle surface.

## **iv. NanoFe™**

NanoFe™ is formulation of nanoscale ZVI particles, distributed by PARS Environmental, Inc. based on a process developed by Pennsylvania State University (Ponder, et al., 2004). The Penn State process produces nanoscale ZVI particles supported on a silica gel. Other dopant metals, such as palladium, platinum, zinc, cobalt, or manganese, may be present in the support. Based on information from the vendor, the support is an environmentally friendly polymer coating that prevents particle accumulation and adhesion to soil surfaces (Gavaskar et al., 2005).

## **v. Polymetallix™**

Polymetallix™, manufactured by the Crane Polyflon Company (Norwalk, Connecticut) is a commercially available precipitated iron colloid material.

**vi. Bimetallic Nanoscale Particles**

Bimetallic nanoscale particles (BNP) are nanoscale zero-valent iron particles with deposits of noble metals such as palladium, platinum or silver at the surface. In addition to the reactivity of the iron particle, the noble metal acts as a catalyst for the corrosion reaction to produce hydrogen and promote hydrogenation. While there may be regulatory concerns about the toxicity of noble metals that are being introduced into the environment, geochemistry literature suggests that the noble metals will not dissolve and migrate downgradient (Vance et al., 2004). Commercial BNP products are sold by OnMaterials LLC and PARS Environmental.

**vii. Emulsified Nano- and Microscale ZVI**

Emulsified zero valent iron (EZVI) is a modification of ZVI technology that targets DNAPL source areas (Quinn et al., 2005). EZVI is composed of nano- or microscale ZVI particles, food-grade surfactant, biodegradable vegetable oil, and water, which form emulsion particles (or droplets) that contain the ZVI particles in water surrounded by an oil-liquid membrane. The emulsion allows for transport of the ZVI particles across the DNAPL-water interface instead of relying on DNAPL dissolution and transport to the ZVI particles in the aqueous phase. The vegetable oil will also act to promote biological activity. EZVI has been tested in laboratory-scale bench tests and recent field demonstrations. In North America, the technology is patented and licensed by the National Aeronautic and Space Administration (NASA).

**viii. Surface-Modified Nanoscale ZVI**

Lowry has done recent work (Saleh et al., 2005) on chemical modifications of nanoscale ZVI particle surfaces that create an affinity for the DNAPL- water interface. Triblock copolymers are adsorbed to the particle surface to enable a stable suspension in both aqueous and organic solvents. This technology is not yet commercially available.

**ix. Price of ZVI and Product Comparison**

Physical characteristics and cost information for various types of ZVI and BNP particles are summarized in Table 1.

**Table 1. Characteristics and Costs of ZVI and Bimetallic Particles**

Product	Supplier	ZVI Particle Diameter (nm)	Fe <sup>0</sup> Content (%)	Average BET Surface Area	Unit Cost (\$/lb)		Unit Cost (¢/m <sup>2</sup> )	
					ZVI	BNP	ZVI	BNP
Fe/B	Lehigh University	10-100	99	33.5	\$250	\$250	16	16
RNIP	Toda Kogyo Corp.	70	23-70 (core)	23	23-30	26-34	0.22-0.28	0.25 - 0.32
ZLoy	OnMaterials LLC	200	10 (shell)	14	18-20	23	0.28-0.32	0.44
Polymetallix	Crane Polyflon	300-1100	NA	47.5	50-100	72-77	0.23-0.4	0.33-0.35
NanoFe™	Environmental	100	NA	30	NA	31-66	NA	0.2-0.4
Ferox/H-200 (Microscale ZVI)	Hoeganaes Corporation	8.0x10 <sup>4</sup>	NA	0.1	1-1.70	NA	2.2-3.7	NA
Granular Iron	Peerless Metal Products, Master Builders	2.5x10 <sup>5</sup> - 1.0x10 <sup>6</sup>	NA	0.96	0.4	NA	0.092	NA

**Notes:**

NA – Not available

BET – Brunauer-Emmet-Teller surface area determined by nitrogen adsorption

ZVI – Zero Valent Iron

BNP – Bimetallic Nanoparticle

Unit Cost – cost range depends on purchase quantity

Sources: Durant and Cox, 2005; Nurmi et al., 2005; and Ruiz, 2005.

## **II. INJECTION METHODS**

### **i. Direct Injection of Aqueous Suspension**

Nanoscale ZVI particles can be mixed with extracted groundwater or potable water from an alternative source (e.g. fire hydrant) to form an aqueous suspension. For dilute solutions with a viscosity similar to that of groundwater or for particles that have been manufactured not to agglomerate, the suspension can be delivered into an injection well by the force of gravity. For suspensions that are more viscous or less permeable formations, aboveground or submersible pumps can be used to inject the suspension under pressure. Extraction wells can be used to create a recirculation loop to assist in distributing the particles within the treatment zone (e.g., Elliott and Zhang, 2001).

Destabilization and agglomeration of nanoscale ZVI particles can increase with particle age, and may occur within a relatively short timeframe after particle synthesis (Lowry, pers. comm.). These processes are also affected by the ionic strength of the groundwater in the treatment zone. Practitioners should be aware that particle agglomeration or sedimentation might result in the clogging of injection wells or limit the distance that the particles travel from the injection point.

### **ii. Direct Push Technology**

Direct push technology (DPT) allows for injection of nanoscale ZVI particles at contaminant “hot spots” without the construction of permanent injection wells. Mixing with water to create a suspension of the particles is still necessary for injection. A recirculation system may be employed after DPT injection to distribute the particles throughout the source zone (e.g., NAS Jacksonville; Gavaskar et al., 2005).

### **iii. Induced Fracturing**

Induced fractures in the subsurface increase the discharge of and the area affected by a well. Induced fractures can also be used to deliver solid compound, such as microscale iron. Pneumatic fracturing and hydraulic fracturing are two methods to induce fractures for environmental applications by injecting gas (e.g., nitrogen or air) or water, respectively. FEROX<sup>sm</sup> is a technology patented by ARS Technologies, Inc. (New Brunswick, New Jersey) for the delivery of a microscale ZVI to the target zone of the



subsurface using pneumatic fracturing. Pneumatic Fracturing, Inc. and FRX, Inc. are other vendors that specialize in pneumatic and hydraulic fracturing, respectively.

Fractures are induced by injecting fluid at a pressure that exceeds a critical value to nucleate a fracture. Fractures can be induced in rock, unlithified sediment, or soil. The zone of injection is isolated by packers in an open borehole, or using driven casing in the case of unlithified sediments. Both pneumatic and hydraulic fracturing have the potential to mobilize contaminants in the subsurface. Gas injection is more likely to mobilize fluid in the vapor phase while water injection may mobilize liquids. Further details on injection equipment, design considerations and applications can found in *Alternative Methods for Fluid Delivery and Recovery* (USEPA, 1994) and the more recent *Fracturing Technologies to Enhance Remediation* (Schuring, 2002) and references therein.

#### **iv. Pressure Pulse Technology**

Pressure pulse technology (PPT), now called DeepWave<sup>SM</sup>, (Wavefront Environmental Technologies, Inc., Edmonton, Alberta) uses periodic pulses of pressure while injecting nanoscale ZVI slurry, which forces the slurry forward through the subsurface. The pressure pulses intermittently change both the size of the pore space and pore interconnectivity through the applied dynamic force. The applied pulse causes the pore space to dilate due to the elastic response. This increases fluid flow within the subsurface and distributes the flow outside the established pathways of the pre-existing pore network. PPT is an emerging technology that is not used widely for nZVI injection.

#### **v. ZVI-Clay Soil Mixing**

ZVI-clay soil mixing is a patented process for DNAPL source area containment and remediation that was developed by DuPont and donated to Colorado State University for research and commercial development (Olson et al., 2004). The process uses standard geotechnical equipment for deep soil mixing to distribute granular ZVI and clay uniformly and homogenize the distribution of soil and contaminants in the source zone. Clay serves multiple purposes including (1) preventing DNAPL migration; (2) providing a matrix to hold ZVI; and (3) acts as a sorptive sink to accumulate dissolved phase contamination and bring it into contact with ZVI and increase the residence time

in the treatment zone. Depths of 100 feet (ft) may be achieved but the technology is more effective at depths less than 40 ft.

### III. CASE STUDIES

#### i. Hunters Point (DNAPL Residual/Source Area)

Hunters Point in San Francisco County, California is a former naval ship repair, maintenance and commercial facility (Gavaskar, et al., 2005). Site RU-C4 within Parcel C of the site is the location of a chlorinated solvent plume, primarily trichloroethene (TCE). Plume characterization suggested the presence of DNAPL within a small portion of the plume; however, no direct observation of DNAPL was made during the baseline or subsequent groundwater monitoring events.

FEROX<sup>sm</sup> microscale ZVI injections were performed in four open boreholes completed in fractured bedrock. A 265 g/L slurry was made from 16,000 pounds of microscale ZVI and tap water and injected using nitrogen gas to induce fractures. An iron-to-soil mass ratio of 0.004 was achieved in the treatment zone. Following injection, the oxidation-reduction potential (ORP) decreased to below -500 millivolts (mV) and the pH increased to above 8 to create reducing conditions conducive to abiotic dehalogenation of TCE. Formation of cis-1,2-dichloroethene (cis-1,2-DCE) was minimal suggesting that abiotic reduction was the primary pathway for TCE removal. Increases in ethane and ethene concentrations were observed within fifteen feet of the nearest borehole, suggesting that the treatment zone extended this distance from the injection borehole. The results of long-term monitoring one year following injection showed the TCE concentrations remained low while increases in ORP and DCE concentrations suggested a decrease in ZVI reactivity. DCE concentrations later decreased suggesting reducing conditions persisted enough to promote hydrogenolysis through biodegradation.

The success of the treatment may be attributed to achieving strongly reducing conditions as shown by the reduction in ORP that favor abiotic processes. Iron loading was chosen to achieve an iron-to-soil ratio and was in excess of the stoichiometric amount for TCE reduction.

## ii. Naval Air Station Jacksonville

Naval Air Station (NAS) Jacksonville in Duval County, Florida has been used for Naval operations since 1940 (Gavaskar et al., 2005). Site H1K contained two underground storage tanks (USTs) that had received waste solvents. The tanks were suspected to be the source of groundwater contamination, primarily TCE and 1,1,1-trichloroethane (1,1,1-TCA). The surficial aquifer underneath Site H1K consists of a thin layer of clayey sand and/or silty sand underlain by fine to medium silty sand. A stiff, dense, very low permeability clay occurs below the saturated zone. A chemical oxidation remedy was conducted in 2000 and 2001 but resulted in a rebound of groundwater concentrations. Further site characterization in 2002 indicated the potential presence of DNAPL based on the maximum total volatile organic compound (VOC) concentrations.

Bench-scale treatability tests suggested that nanoscale iron loadings of 1.25 to 13.75 g/L could degrade 96 to 98% of the chlorinated solvents at Site H1K. For the field application, BNP manufactured by PARS Environmental, Inc. were used. The BNP were 50 to 300 nm in diameter and had a composition of 99.9% iron and 0.1% palladium and polymer by weight. DPT injection was used to treat 10 “hot spot” locations using an iron loading of 10 g/L followed by injection by gravity flow and recirculation to treat the rest of the site. For each recirculation event, an iron loading of 4.5 g/L was used after finding that the aquifer could accept the design loading of 2 g/L without clogging or backing up in the wells.

Following ZVI injection, ORP declined to approximately -200 mV but rebounded within about 12 weeks. Groundwater pH levels remained nearly constant around 6. This suggests that the reducing conditions were favorable for anaerobic biodegradation and hydrogenolysis but not for abiotic reduction via beta-elimination. This is supported by decreases in TCE and 1,1,1-TCA concentrations and increases in the concentration of daughter products, cis-1,2-DCE and 1,1-dichloroethane (1,1-DCA). Monitoring of dissolved iron concentrations and ORP throughout the treatment zone suggested that recirculation was able to distribute the iron particles throughout much of the treatment zone although the increase in cis-1,2-DCE concentration at several monitoring wells suggests that the particle redistribution may have been incomplete.

The moderate decrease in ORP and the appearance of hydrogenolysis daughter products suggests that the injected ZVI was not able to create strongly reducing conditions for abiotic reduction. This could be due to insufficient iron loading for injection or poor distribution of the ZVI particles in the treatment zone during injection and recirculation. The target iron mass was based on iron-to-contaminant ratio developed from the treatability test. An iron-to-groundwater ratio to achieve ORP below -400 mV may have been more appropriate. It is also possible that the iron particles became passivated by reaction with oxygenated groundwater used to prepare the iron slurry.

### **iii. Naval Air Engineering Station Lakehurst**

Naval Air Engineering Station (NAES) Lakehurst is located in Ocean County, New Jersey within the Pinelands National Reserve (Gavaskar et al., 2005). Tetrachloroethene (PCE), TCE and 1,1,1-TCA as well as cis-1,2-DCE and vinyl chloride (VC) are the principal contaminants in two groundwater plumes at NAES Lakehurst Areas I and J. The zone of contamination occurs in unconsolidated sediments, fine to coarse sand, 45 to 60 feet below ground surface. Preliminary bench-scale treatability tests and a pilot test in Area I showed that BNP had the potential to reduce contaminant levels more effectively than unmodified ZVI particles.

DPT was used to inject a dilute slurry of BNP (PARS Environmental, Inc.) into five four-foot intervals at ten locations in the northern plume and five locations in the southern plume. For each four-foot interval, four pounds of BNP was mixed with 240 gallons of water for an iron loading of approximately 2 g/L. The water sources were groundwater from an inactive recovery well and a NAES Lakehurst fire hydrant for the northern and southern plumes, respectively.

Post-injection monitoring showed slight decreases in ORP but remained generally positive in three of thirteen monitoring wells while ORP increases or remained unchanged in the remaining wells. This is in contrast to the pilot test in which ORP was reduced to a range of -100 to -400 mV. Total and dissolved iron concentrations increased initially in only 4 of the 13 monitoring wells, suggesting that the BNP were not well-distributed in the treatment zone following injection.

Total VOC concentrations decreased 74% on average with an average decrease in TCE and cis-1,2-DCE concentrations of 79% and 83%, respectively. These results are

similar to those in the pilot test. However, it is unclear that the reductions were due to either abiotic reduction or anaerobic biodegradation since reducing conditions were not observed. The average reduction in concentrations may have been the result of the injection of the large volume of initially aerated water (18,000 gallons) that was used to make the BNP slurry. The large volume could have caused dilution or displacement of contaminated groundwater in the treatment zone. The possibility of displacement is supported by an increase in VOC concentrations at over half of the monitoring wells one week after injection. Aerated water could have decreased the BNP reactivity or suppressed a decrease in ORP.

#### **iv. NASA Launch Complex 34 (DNAPL Source Area)**

NASA Launch Complex 34 is located at Cape Canaveral Air Force Station, Florida (Quinn et al., 2005). It was used as a launch site for Saturn rockets between 1960 and 1968 at which time it was abandoned. Historical practices included cleaning of the launch pad with chlorinated organic solvents, including TCE. Releases of TCE resulted in the direct infiltration of TCE to the subsurface or migration into surface drainage features to form a DNAPL in the subsurface at the site. The DNAPL composition is primary TCE as well as daughter products, cis-1,2-DCE and VC. A demonstration project using EZVI was conducted to show removal of dissolved and free product TCE in the upper sand and middle fine-graded units of the surficial aquifer. A groundwater recirculation system was run for three weeks prior to EZVI injection in order to create a closed-loop recirculation cell and forced gradient conditions across the target treatment zone.

For the EZVI injection, a mixture consisting of 44.3% water, 37.2% oil, 1.5% surfactant and 17.0% iron by weight was blended on-site six weeks prior to injection. The iron source was RNIP. EZVI was injected into eight wells at two 3.5-foot intervals using PPT. The volume of EZVI injected at each interval in each well was determined by the VOC concentration in soil cores collected prior to the demonstration. Overall, 670 gallons of EZVI was injected into a 1425 ft<sup>3</sup> pilot test aquifer volume. Post-injection monitoring consisted of the collection of soil samples two months after injection and the collection of groundwater samples almost six months following injection and three weeks following the operation of the groundwater recirculation system.

A comparison of the pre- and post-injection soil cores showed over 80% reduction in TCE concentrations in all but two soil boring locations where EZVI migration above the target depth was observed. Mobilization of DNAPL to lower depths was suspected in one boring but the concentration increases could also be attributed to the variability in the DNAPL distribution and the uncertainty in comparing adjacent soil cores. Estimates of the TCE mass using linear interpolation and geostatistical kriging showed average mass reduction of 85% and 58% respectively.

Reduction of TCE concentrations in groundwater ranged from 57-100% with an average reduction of 68% in the downgradient monitoring wells. In addition to the reduction in TCE concentration, increases in the concentration cis-1,2-DCE, VC and ethene. The presence of cis-1,2-DCE and VC indicate the biological reductive dechlorination of TCE, possibly enhanced by the oil and surfactant in the EZVI. Ethene production was the only observed product in sterile laboratory experiments and may be indicative of abiotic reduction. However, the relative contribution of abiotic and biological processes in this EZVI demonstration pilot test was not well understood.

EZVI injection using PPT resulted in EZVI migration above the target interval and uneven distribution within the treatment area. A later field test compared pneumatic fracturing, hydraulic fracturing, PPT and DPT as technologies for EZVI injection that would provide the best control of injection depth and the largest distribution. The most promising technologies were pneumatic fracturing and DPT. Pneumatic fracturing distributed 100 gallons of EZVI within a four-foot radius and a depth interval of six to eight inches. DPT distributed EZVI over a smaller area but without short-circuiting. Hydraulic fracturing was most likely not appropriate for use in unconsolidated sediments. PPT again resulted in EZVI migration above the target interval but well dispersed.

#### **v. Edwards Air Force Base Site 282**

Edwards Air Force Base (EAFB) is located in Kern County, California. A pilot test of nanoscale ZVI technology was performed at EAFB Site 282 (Earth Tech and GeoSyntec Consultants, 2006). Site 282 is located within Operable Unit 5 (OU5) at EAFB, which includes the North Base Complex and the former NASA Jet Propulsion Laboratory. Groundwater beneath OU5 has been impacted with low concentrations of

organic constituents as a result of historical operations including aircraft repair and cleaning, rocket testing, photographic laboratory operations, painting, and fluid replacement. The primary contaminants are TCE and carbon tetrachloride (CT).

Nanoscale ZVI injection at Site 282 was conducted in two phases. In Phase I, 360 pounds of RNIP-10DS was mixed with 5,000 gallons of extracted groundwater to make the ZVI slurry. The slurry was injected under pressure over a six-day period. The design iron loading was 8 g/L; however, performance monitoring during injection showed actual ZVI concentrations of 2 to 2.5 g/L in the injectate. Only trace concentrations of ZVI particles were detected in the monitoring wells located within the expected zone of influence of the injection well. In addition, a pressure head build up was observed at the injection well. In Phase II, groundwater was recirculated between the injection well and a downgradient extraction well at one gallon per minute for 24 days in order to distribute the ZVI particles within the treatment zone. Only trace concentrations of ZVI were detected at the extraction well and the intermediate monitoring well although conservative tracer tests confirmed the hydraulic connection between the injection well and these wells. Microscopic analysis of the particles detected during sampling found that the majority of ZVI particles in the injectate had agglomerated to form clusters with diameters on the order of 5 to 25 microns ( $\mu\text{m}$ ) and could no longer be considered nanoscale. This limited the ability of the particles to travel a significant distance from the injection well and resulted in fouling of the well. Agglomeration was attributed to the age of the particles (3.5 months) and the shipping conditions from the manufacturer.

Strongly reducing conditions were created in the vicinity of the injection well as indicated by a decrease in ORP to around -200 mV during nanoscale ZVI injection followed by a subsequent increase over time. ORP levels downgradient increased slightly during Phase II and then returned to baseline levels. However, negative ORP and high pH conditions in the injection well persisted for over 9 months after injection.

The concentrations of TCE and CT were reduced rapidly in the vicinity of the injection well, as expected given the strongly reducing conditions. TCE concentrations decreased without an increase in the concentrations of cis-1,2-DCE or VC suggesting abiotic rather biological reduction. In contrast, TCE and CT concentrations increased downgradient. This may have been caused by displacement of contaminated

groundwater around the injection well during Phase I. An accumulation of chloroform was also observed downgradient. This was possibly due to the degradation of CT catalyzed by dissolved ferrous iron.

While the pilot test demonstrated rapid destruction of TCE and CT near the injection well, the nanoscale ZVI particles were not well distributed in the treatment zone due to a combination of particle agglomeration and site geology.

#### **vi. Martinsville**

A former nylon manufacturing facility located in Martinsville, Virginia contained soils with an average concentration of CT of 4,000 mg/kg (Puls, 2006). ZVI-clay soil mixing was used to treat 8,000 cubic yards of soil. Clay/water grout was combined onsite with granular ZVI and mixed into the subsurface using an eight-foot diameter auger. Overall, 225 tons of ZVI and 340 tons of kaolin clay were used. The target iron loading was two to six pounds of ZVI per cubic foot of soil. After the ZVI-clay mixture was mixed in, the upper five feet of soil was remixed with Portland cement to improve the load-bearing capacity.

Soil cores were collected one year following treatment. The average CT concentration in soil had decreased to 210 µg/kg. In addition, the concentration of daughter products, particularly methylene chloride had increased, indicating the occurrence of reductive dechlorination. In the following year, the rate of dechlorination had slowed. While iron was still present in the soil and reactive, the remaining contaminants appeared to be irreversibly adsorbed and unavailable for reaction or migration in groundwater.

The permeability of the treated zone decreased from  $10^{-2}$  to  $10^{-3}$  cm/s to an average of  $2.9 \times 10^{-7}$  cm/s. This reduced groundwater flow through the treatment zone, decreasing the potential for contaminant migration.

#### **IV. SOME CONSIDERATIONS AND GUIDELINES FOR FIELD APPLICATION OF NANOSCALE ZVI**

- In situ remediation of DNAPL source areas and groundwater plumes using nanoscale ZVI and/or BNP is an emerging technology that has been tested only in a limited number of cases. In certain regards, it is an experimental



technology that requires further research, development, and commercialization before it can widely deployed. Despite its relatively novel status, the technology likely provides immediate value for treatment of (i) recalcitrant contaminants that are not easily treated by other commonly used technologies (e.g., n-nitrosodimethylamine [NDMA]; phosphorothionate pesticides; chlorinated benzenes; chlorinated propanes; brominated pesticides [e.g., ethylene dibromide]; chlorinated phenols; chlorinated cyclohexane pesticides (e.g., lindane); and polychlorinated biphenyls); and (ii) mixed solvent source areas.

- The treatment rates achieved by nanoscale ZVI can be dramatically faster than certain other alternative technologies (e.g., in situ bioremediation). The benefit of speed of treatment should be considered as a factor in remedy selection.
- The creation of a strongly negative ORP ( $- < 300$  mV) conditions that are conducive to abiotic reduction should be the objective of treatment by nanoscale ZVI. A measureable increase in pH levels is also a supplemental indicator of the influence of nanoscale ZVI.
- A minimum iron-to-soil ratio of 0.004 appears to be required to achieve the necessary ORP conditions within the target treatment zone (Gavaskar et al., 2005).
- Design calculations of ZVI loading requirements and longevity must consider the corrosion of ZVI in water and the extent that such corrosion diminishes the reactivity of ZVI with regard to target contaminants.
- Performance monitoring programs for nanoscale ZVI applications should include both short-term and long-term components, with the latter serving to evaluate the sufficiency of treatment with respect to rebound.
- Nanoscale ZVI has been injected successfully in fractured bedrock settings, with particle mobility on the order of tens of meters. Microscale ZVI has also been successfully injected in fractured bedrock settings, with the assistance of pneumatic fracturing. Typical radius of influence for injection via pneumatic

fracturing in bedrock is on the order of 5 to 8 m. In sand and gravel aquifers, nanoscale ZVI can be injected as a dilute aqueous slurry (e.g., at concentrations of 2 to 10 g/L), but the success of injection and distribution in situ has been variable for the cases evaluated in this review.

- Mobility and/or distribution of injected nanoscale ZVI particles has failed to achieve treatment objectives in a number of field pilot tests. Research is needed to improve methods for injection and distribution of nanoscale ZVI particles in aquifers. Nanoscale ZVI particles are intrinsically unstable and, like many colloidal suspensions, prone to agglomeration. Moreover, nanoparticles in aqueous slurry nanoscale ZVI preparations are often positively charged, which renders them susceptible to adhesion and filtration to aquifer matrices (which are typically negatively charged). Particle agglomeration and filtration have caused injection well fouling in at least one pilot test of nanoscale ZVI technology. Fortunately, recent research indicates that dispersants such as polyelectrolytes and surfactants can alter the net charge of nanoscale ZVI particle surfaces, making them more stable in suspension and less prone to agglomeration and filtration in porous media (Kanel et al. 2005; He and Zhao 2005). Use of chemical dispersants is strongly recommended for future applications of nanoscale ZVI.
- Coating nanoscale ZVI particle surfaces with a noble metal (e.g., palladium) is reported to make the particles more reactive, less susceptible to agglomeration, and better suited to effective transport in situ.

## V. REFERENCES

- Durant, N.D. and E. Cox., 2005. Nanoscale Iron: An Emerging Technology for In Situ Treatment of Halogenated Organics and Heavy Metals in Groundwater. *Proc. of the ATV Winter Conference, Soil and Groundwater, Remediation*. Vingsted Centret, Denmark. March 8-9, 2005.
- Earth Tech and GeoSyntec Consultants, 2006. *Environmental Restoration Program: Site 282 Nanoscale Zero Valent Iron Pilot Study Report, North Base, Operable Unit 5/10, Edwards Air Force Base, California*. 71152.08. Sacramento, CA: U.S. Army Corp of Engineers.

- Elliott, D.W. and W. Zhang, 2001. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 35(24) 4922-4926.
- Gavaskar, A., L. Tatar and W. Condit, 2005. *Cost and Performance Report for Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies for Source Remediation*. CR-05-007-ENV. Port Hueneme, CA: Naval Facilities Engineering Service Center.
- He, F. and D. Zhao, 2005. Application of Novel Stabilizers for Enhanced Mobility and Reactivity of Iron-Based Nanoparticles for In situ Destruction of Chlorinated Hydrocarbons in Soils. *Symposia Papers Presented before the Division of Environmental Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC, August 28 – September 1.
- Kanel, S.R., S. Kang, H. Jung, and H. Choi, 2005. Transport Characteristics of Surfactant Stabilized Iron Nanoparticles in Unsaturated Porous Media. *Symposia Papers Presented before the Division of Environmental Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC, August 28 – September 1.
- Liu, Y., S. A. Majetich, R. Tilton, D. Sholl, and G. V. Lowry, 2005. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environ. Sci. Technol.*, 39(5): 1338-1345.
- Nurmi, J.T., P.G. Tratnyek, V. Sarathy, D.R. Baer, J.E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J.C. Linehan, D.W. Matson, R.L. Penn and M.D. Driessen, 2005. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 39(5): 1221-1230.
- Olson, M., T. Sale and C. Shackelford, 2004. *In-Situ Remediation of Chlorinated Solvents via Zero-Valent Iron and Stabilization (ZVI-Clay)*. Center for Contaminant Hydrology. <http://www.engr.colostate.edu/CCH/ZVI.htm>
- Ponder, S. M. and T. F. Mallouk, 2004. Powerful Reductant for Decontamination of Groundwater and Surface Streams. U.S. Patent 6,689,485.
- Puls, R., M. Olson and T. Sale, 2006. *ZVI-Clay Soil Mixing Treats DNAPL Source Area at 35-Foot Depth*. EPA/542/N-06/001. Cincinnati, OH.

- Quinn, J., C. Geiger, C. Clausen, K. Brooks, C. Coon, S. O'Hara, T. Krug, D. Major, W. Yoon, A. Gavaskar and T. Holdsworth. 2005. Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(5): 1309-1313.
- RTDF, 2004. *Summary of the Remediation Technologies Development Forum Permeable Reactive Barriers Action Team Meeting, Albuquerque, New Mexico* October 26-27, 2004. <http://www.rtdf.org/public/permbarr/minutes/102704/index.htm>
- Ruiz, N.E., 2004. Use of Nano- and Micro-Scale Zero Valent Iron at Navy Sites: A Case Study. *U.S. EPA Workshop on Nanotechnology for Site Remediation* Washington, DC. October 20-21, 2005.
- Saleh, N., T. Phenrat, K. Sirk., B. Bufour, J. Ok, T. Sarbu, K. Matyjazewski, R. D. Tilton, and G. V. Lowry, 2005. Adsorbed Triblock Copolymers Deliver Reactive Iron Nanoparticles to the Oil/Water Interface. *Nano Lett.* 5(12): 2489-2494.
- Schuring, J.R., 2002. *Fracturing Technologies to Enhance Remediation*. Technology Evaluation Report TE-02-02. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, Pennsylvania. April 2002.
- USEPA, 1994. Chapter 3: Induced Fractures in *Alternative Methods for Fluid Delivery and Recovery*. EPA/625/R-94/003. Washington, DC.
- USEPA, 2005. *U.S. EPA Workshop on Nanotechnology for Site Remediation* Washington, DC. October 20-21, 2005. [http://es.epa.gov/ncer/publications/workshop/10\\_20\\_05\\_agenda.html](http://es.epa.gov/ncer/publications/workshop/10_20_05_agenda.html)
- Vance, D., D. Liles, and C. Lutes., 2004. Developments in Nanoscale Iron Technology for the Treatment of CVOC Source Areas. *RTDF Permeable Reactive Barriers Action Team Meeting Albuquerque, New Mexico* October 26-27, 2004.
- Wang, C., and W. Zhang. 1997. Nanoscale Metal Particles for Dechlorination of PCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, 31(7): 2154-21.





## Kort over depotområdet

Kortet viser hvor sedimentprøven der er anvendt i laboratoriet er udtaget. Dette er angivet med en blå cirkel.



Kortet er lånt fra /9/.



19-Jul-2005	15:04	Toda Kogyo Europe	+49 211 35594120	S.01/01
-------------	-------	-------------------	------------------	---------

TEST TABLE

2005. 7.12

[illegible]

**TODA KOGYO EUROPE GMBH**  
 Marienstraße 32  
**40210 DÜSSELDORF**  
 Tel: 02 11/35 59 41-00 · Fax 35 59 41-20

TKE-S-05-11

*Koji Kabuya*  
QUALITY ASSURANCE MANAGER



## Material Safety Data Sheet

May be used to comply with  
OSHA's Hazard Communication Standard,  
29 CFR 1910, 1200. Standard must be  
consulted for specific requirements.

U. S. Department of Labor,  
Occupational Safety and Health  
Administration (Non-Mandatory Form)

IDENTITY (As Used on Label and List)

RNIP-10AP  
(Surface Stabilized Iron Slurry)

Note: Blank spaces are not permitted.  
If any item is not applicable, or no  
information is available, the space  
must be marked to indicate that.

## Section I

Manufacture's Name TODA KOGYO CORP.	Emergency Tel. No. 0836-89-0007 JAPAN
	Tel No. for information 0836-89-0007 JAPAN
	Date prepared September 24, 2004
	Address: 1-1-1, Shinoki, Onoda, Yamaguchi 756-0847 Japan

## Section II -Hazardous ingredients/Identity Information

Hazardous Components (Specific Chemical Identity; Common Names)			ACGIH		Hazardous chemical		Carcinogens		
Ingredients	CAS No.	Contents %	TLV	ACGIH	OSHA	OSHA	NTP	IARC	Marine Pollutant
			mg/m3						
Elemental Iron(Fe)	7439-89-6	11(5~17)	(5)	X	X	X	X	X	X
			as Fe2O3						
Magnetite (Fe3O4)	1317-61-9	6(12~1)	(5)	X	X	X	X	X	X
			as Fe2O3						
Biodegradable polymer		3(2~4)	X	X	X	X	X	X	X
Water (H2O)	7732-18-5	80(75~85)	X	X	X	X	X	X	X
Note x --- Not listed, O --- listed									

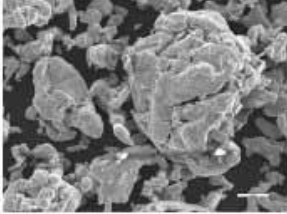
## Section III -Physical/Chemical Characteristics

Boiling Point : Not applicable	Specific Gravity : 1.20(1.15~1.25) (g/cm3) (H2O=1 20°C)
Vapor Pressure(mmHg): Not applicable	Melting Point : Not applicable
Vapor Density(Air=1): Not applicable	Evaporation rate : Not applicable (Butyl acetate = 1)
Solubility in water : less than 0.1%	
Appearance and Odor : Black liquid and Non-Odor	

## Section IV -Fire and Explosion Hazard data

Flash Point(Method used) : Nonflammable	Flammable limits	LEL	UEL
		X	X
Extinguishing Media	Water, carbon dioxide and Fire Extinguisher. ( a powder-type extinguisher )		
Special Fire Fighting Procedure	Although it is non-flammable, in case that a fire accident occurs near container(s), it(they) should be promptly moved to safe place.		

## 1.2 Mikrojern (CMS) fra Höganäs AB

Product Data Sheet			
Chemical & Metallurgical			
<b>Powder:</b> CMS	<b>Manufacturing process</b> Carbon reduced sponge iron powder		
	<b>Product specification</b>		
<b>Apparent density:</b> Medium 2.2 - 2.8 <b>Particle size:</b> Fine	<b>Chemical Analysis</b>		
		Min	Max Unit
	Fe	88.0	%
	Fe-met	81.0	%
<b>Typical Value</b>			
<b>Physical Properties</b>			
		Typical	Unit
Apparent density		2.65	g/cm <sup>3</sup>
<b>Chemical Analysis</b>			
		Typical	Unit
Fe		95	%
Fe-met		90.5	%
C		0.29	%
S		0.019	%
P		0.010	%
Co		0.005	%
Cr		0.006	%
Cu		0.001	%
Ni		0.01	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.6	%
CaO		0.4	%
MgO		0.2	%
MnO		0.1	%
SiO <sub>2</sub>		0.6	%
TiO <sub>2</sub>		0.5	%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.2	%
<b>Sieve Analysis</b>			
µm		Typical	Unit
(mesh)			
+212 (70)		0.08	%
150-212		1.5	%
106-150		6.5	%
75-106		9	%
45-75		14	%
-45 (325)		69	%



# 1 Metoder til miljøanalyser hos Cheminova A/S

## 1.1 GC-analyser

### Analysemetode AM 303.1

(Erstatter AM 303 dateret 8.10.1990 og AM 304 dateret 10.10.1990)

Bestemmelse af færdigvarer og triester i vand og slam.

Apparatur og parametre anvendt af Cheminova

Analyserne bliver udført på gaschromatograf. Der skal analyseres for ca. 40 stoffer. Der er mulighed for sammenfald af de forskellige stoffer, derfor anvendes NPD med hhv polær og upolær søjle og FPD med mellempolær søjle.

### 1.1 NPD med polær søjle

Gaschromatograf: Hewlett Packard HP 5890 med NPD og HP 7694 auto sampler

Integrator: HP 3365 Chemstation Series II og HP Laser Jet 5 Printer

Søjle: Kapillarsøjle, J&W Scientific (firma), DB 210 (art), 30 m lang, 0,32 mm i.D., 0,25 m filmtykkelse

Injektion: split / splitless

Splitforhold: 50 : 1

Bæregas: Helium

Tryk: 12,4 psi

Detektionstemperatur: 260C

Injektionstemperatur: 200C

Temperaturprogram:	Initial temperatur	80C
	Initial time	2,5 min

Level	Rate (°C / min)	Final temp.(°C)	Final time (min)
1	10	120	2,0
2	30	210	6,5
3	30	250	6,0

Tid per chromatogram: 25.3 min

Injektionsmængde: 1 l

### 1.2 NPD med upolær søjle

Gaschromatograf: Hewlett Packard HP 6890 med NPD HP 7694 auto sampler

Integrator: HP 3365 Chemstation Series II og HP Laser Jet 5 Printer

Søjle: Kapillarsøjle, Agilent (firma), HP-1 (art), 50 m lang, 0,32 mm i.D., 1,05 m filmtykkelse

Injektion: split / splitless

Splitforhold: 5 : 1

Bæregas: Helium

Tryk: 27 psi

Detektionstemperatur: 280C

Injektionstemperatur: 200C

Temperaturprogram: Initial temperatur 120C  
Initial time 6,0 min

Level	Rate (°C / min)	Final temp.(°C)	Final time (min)
1	20	210	4,0
2	30	260	11,0

Tid per chromatogram: 27,2 min

Injektionsmængde: 1 l

### 1.3 FPD med polær søjle

Gaschromatograf: Hewlett Packard HP 5890 med FPD og HP 7694 auto sampler

Integrator: HP 3365 Chemstation Series II og HP Laser Jet 4 Printer

Søjle: Kapillarsøjle, Varian (firma), CP-sil 13 CB (art), 50 m lang, 0,32 mm i.D., 0,40 m filmtykkelse

Injektion: split / splitless

Splitforhold: 5 : 1

Bæregas: Helium

Tryk: 35,0 psi

Detektionstemperatur: 260C

Injektionstemperatur: 200C

Temperaturprogram: Initial temperatur 80C  
Initial time 2,5 min

Level	Rate (°C / min)	Final temp.(°C)	Final time (min)
1	10	120	2,0
2	30	210	6,5
3	30	250	6,0

Tid per chromatogram: 25.3 min

Injektionsmængde: 1 l

## 2. Fremstilling af referenceopløsning

Der fremstilles en stamopløsning af rene færdigvarer og triestre (ca 1000 mg/l i ethanol). Denne stamopløsning fortyndes videre i ethanol til 2 standardopløsninger på ca 10 og ca 100 mg/l.

50 microliter standardopløsning tilsættes 4 ml IPE (Isopropylacetat) og 10 ml saltvand (35 g NaCl/l) og rystes kraftigt i 30 sek.

En del af IPE-fasen overføres til et injektionsglas. Denne standard analyseres og kalibreres.

## 3. Fremstilling af prøveopløsning

Der udtages en passende mængde prøve. Hvis prøvemængden er under 10 ml tilsættes saltvand. Der tilsættes 2 ml IPE. Prøven rystes kraftigt i hånden i 30 sek og sættes i ultralydsbad i 15 min, derefter rystes igen i 30 sek. Efter centrifugering (4000 omdr. i 3 min) overføres en del af IPE-fasen til et injektionsglas og analyseres. Se endvidere bilag 4.

## 4. Beregning

Ekstern standard metode

Detektionsgrænse: se bilag 4

## 5. Bilag

Bilag 1: Stoffernes rækkefølge på NPD (polær søjle) og kromatogrammer af referenceopløsninger.

Bilag 2: Stoffernes rækkefølge på NPD (upolær søjle) og kromatogrammer af referenceopløsninger.

Bilag 3: Stoffernes rækkefølge på FPD(mellempolær søjle) og kromatogrammer af referenceopløsninger.

Bilag 4: Prøveforberedelse og detektionsgrænser.

### Bilag 1

#### NPD (polær søjle)

stof	Ca Retentionstider /min
Carbamat	2,94
M-OOOPS	4,18
MME-OOOPS	4,90
EEM-OOOPS	5,59
DMPAT	5,75
MP1-M-AMID	6,02
E-OOOPS	6,22
M-OOSPS	6,63
Methoxypyrimidin	6,98
DEPAT	7,19
EP1-M-Amid	7,35
MME-OOSPS	7,56
Ethoxypyrimidin	7,67
M-OOSPO	8,05
EEM-OOSPS	8,22
TEPYR	8,45
E-OOPO	8,62
IPriPrM-OOSPS	8,85
E-OOSPS	9,14
EEM-OOSPO	9,66
CMP	10,05
E-OOSPO	10,14
4-M-Mercaptoanilin	10,23
IBiBM-OOSPS	10,79
DATEP	10,95
M-SSSPS	11,06
M-sulfotep	11,49
MPeM	11,71
E-sulfotep	12,43
Terbufos	12,44
DMPAT-acetamid	13,34
MPMP	13,60
Cyfos	13,97
DEPAT-acetamid	13,98
EPMP	14,00
DMT	14,53
E-amino	14,78
Diethoate	15,24
Fyfanon	15,62
M 358	15,83
MP3	16,00
Formothion	16,05
EP3	17,11
Mecarbam	17,25
Ethion	18,39

## Bilag 2

### NPD (upolær søjle)

stof	Ca Retentionstider /min
Carbamat	3,42
M-OOOPS	5,15
MME-OOOPS	6,52
DMPAT	6,99
M-OOSPO	7,43
MP1-M-AMID	7,64
EEM-OOOPS	7,70
E-OOOPO	7,77
E-OOOPS	8,67
M-OOSPS	8,92
DEPAT	9,15
EEM-OOSPO	9,48
EP1-M-Amid	9,52
MME-OOSPS	9,93
E-OOSPO	10,32
EEM-OOSPS	10,53
IPriPrM-OOSPS	11,26
E-OOSPS	11,33
TEPYR	11,56
Methoxypyrimidin	11,79
4-M-Mercaptoanilin	12,07
CMP	12,52
Ethoxypyrimidin	12,60
M-sulfotep	13,20
MPEM	13,47
IBiBM-OOSPS	14,22
DMPAT-acetamid	14,75
M-SSSPS	15,06
E-sulfotep	15,90
DEPAT-acetamid	15,97
DATEP	16,21
DMT	16,38
Terbufos	17,24
Formothion	17,77
Diethoate	17,54
MP3	18,53
E-amino	18,86
MPMP	19,20
Fyfanon	19,33
EP3	19,90
Cyfos	19,94
EPMP	20,34
Mecarbam	20,98
Ethion	25,34



### Bilag 3

#### FPD (mellempolær søjle)

stof	Ca Retentionstider /min
M-OOOPS	5,32
MME-OOOPS	6,40
DMPAT	7,30
EEM-OOOPS	7,51
M-OOSPO	7,83
MP1-M-Amid	7,85
E-OOOPO	7,94
E-OOOPS	8,75
M-OOSPS	8,92
DEPAT	9,68
EP1-M-Amid	9,92
EEM-OOSPO	10,05
MME-OOSPS	10,24
E-OOSPO	10,73
EEM-OOSPS	10,77
IPriPrM-OOSPS	11,18
E-OOSPS	11,34
CMP	12,18
M-sulfotep	12,81
IBiBM-OOSPS	12,90
MPEM	12,95
DMPAT-acetamid	13,79
E-sulfotep	14,41
DEPAT-acetamid	14,60
Terbufos	15,55
DMT	15,58
Diethoate	16,84
Formothion	17,59
M 358	18,06
MP3	18,10
MPMP	18,65
E-amino	18,87
Fyfanon	19,00
Cyfos	19,24
EP3	19,34
EPMP	19,59
Mecarbam	20,38
Ethion	23,54

### Bilag 4

a)

20 ml rensset spildevand(B9000) og udligningstanke(2100, 2200, 2300) behandles som beskrevet under punkt 3.  
Detektionsgrænse 0,002 mg/l.

b)

10 ml intern kølevand fra diverse anlæg behandles som beskrevet under punkt 3.  
Detektionsgrænse 0,01 mg/l.

c)

1 ml processpildevand fra diverse anlæg (dokumentationsmålinger,gremokasser og lignende) behandles som beskrevet under punkt 3.  
Detektionsgrænse 0,1 mg/l.

d)

10 g pulveriseret cheminovaforfat opslømmes i saltvand og tilsættes 2 ml IPE. Prøven udrystes kraftigt i 1 min, behandles i ultralydsbad i 15 min og rystes igen 1 min. Efter centrifugering (4500 omdr i 5 min) overføres en del af IPE-fasen til et injektionsglas og analyseres.  
Detektionsgrænse 0,01 mg/kg.

## 1.2 HPLC-analyser

### ANALYSEMETODE AM 245.2

(Erstatter AM 245.1 af 9. april 1984).

HPLC metode til bestemmelse af diverse stoffer i jord- og vandprøver fra den gamle fabriksgrund.

#### 1. Apparatur

Apparatur og parametre anvendt af Cheminova A/S:

HPLC: Agilent 1100 forsynet med binært eluent system, autosampler og photodiode array UV-detektor.

Kolonne: Wacosil C18, 150 mm x 4,6 mm, 5 µm partikelstørrelse.

Forkolonne: Luna Guard RP-18,

Solventer: A 10% Buffer pH 2.5 (11,3 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Merck nr. 1.00573) og 32,9 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Merck nr. 1.04873) opløst i 1000 ml H<sub>2</sub>O Milli-Q).

B Acetonitril.

Solvent og flow program:

Tid (min.)	%B	Flow (ml/min.)
0	40,0	1.50
6.0	45,0	1.75
13.0	75,0	1.75

Stop-tid: 17.0 minutter.

Post-time: 3.0 minutter.

Ovn temperatur: 40°C.

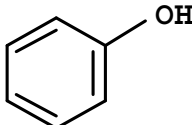
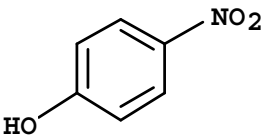
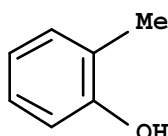
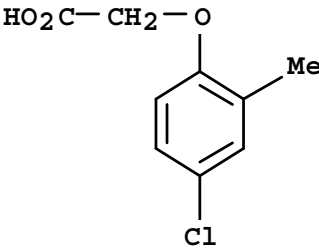
Bølgelængde: Signal A: 210 nm Bw 4 Ref. 550 Bw 100

Injektionsmængde: 100 µl

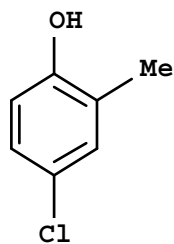
Minutter pr. chromatogram: 17 min

## 2. Fremstilling af referenceopløsning og testopløsning

Referencestof: Forbindelser af kendt renhed - så rene som muligt.

Phenol:	
CAS Nr.: CAS Navn:	108-95-2 Phenol
Para-nitro-phenol: (PNF)	
CAS Nr.: CAS Navn:	100-02-7 4-Nitro-Phenol
O-Cresol:	
CAS Nr.: Cas Navn:	95-48-7 2-Methyl-Phenol
MCPA:	
CAS Nr.: CAS Navn:	94-74-6 4-Klor-2-methylphenoxy Acetat

**Cl-Cresoler:**



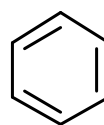
**CAS Nr.:**

**CAS Navn:**

**1570-64-5**

**4-Klor-2-methyl-phenol**

**Benzen:**



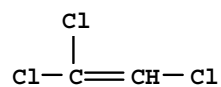
**CAS Nr.:**

**CAS Navn:**

**71-43-2**

**Benzen**

**Trichlorethylen (TCE):**



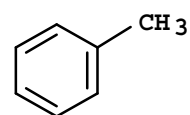
**CAS Nr.:**

**CAS Navn:**

**79-01-6**

**Tri-Klor-ethen**

**Toluen:**



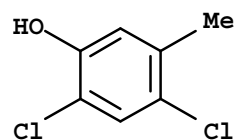
**CAS Nr.:**

**CAS Navn:**

**108-88-3**

**Methyl benzen**

**4,6-diCl-Cresol:**

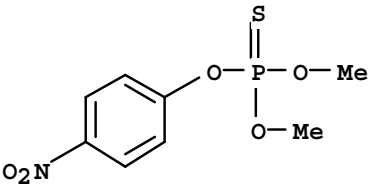
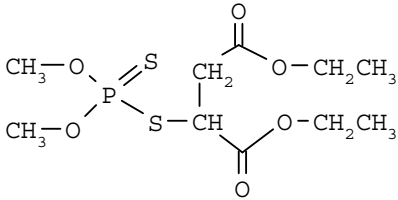
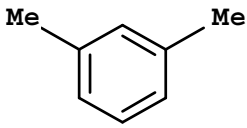
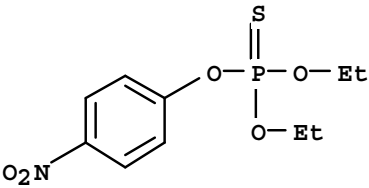


**CAS Nr.:**

**CAS Navn:**

**1124-07-8**

**2,4-diKlor-5-methyl-phenol**

<p><b>MP-3</b></p> <p>CAS Nr.: CAS Navn:</p>	 <p><b>298-00-0</b> <b>Phosphorothioic acid, O,O-dimethyl O-(4-nitrophenyl) ester</b></p>
<p><b>Fyfanon (FYF):</b></p> <p>CAS Nr.: CAS Navn:</p>	 <p><b>121-75-5</b> <b>Butanedioic acid, ((dimethoxyphosphinothioyl)thio)-, diethyl ester</b></p>
<p><b>Xylen:</b></p> <p>CAS Nr.: CAS Navn:</p>	 <p><b>108-38-3</b> <b>1,3-Dimethyl-benzen</b></p>
<p><b>Parathion (EP-3):</b></p> <p>CAS Nr.: CAS Navn:</p>	 <p><b>56-38-2</b> <b>Phosphorothioic acid, O,O-diethyl O-(4-nitrophenyl) ester</b></p>

**Referenceopløsning:** Afvej ca. 100 mg af hvert referencestof i separate prøveglas. Tilsæt 10 ml acetonitril, og vej igen. Bland godt (stamopløsninger).

Afvej 100 µl af hver stamopløsning i et dramglas. Tilsæt 10 ml acetonitril, bland og vej igen (standardblanding 1).

Afvej 100 µl standardblanding 1 og tilsæt 100 ml H<sub>2</sub>O Milli-Q (Standardblanding 2).

**Prøveopløsning:**

**Vandprøver:**

Filtreres og bruges ufortyndet, evt. fortyndet med H<sub>2</sub>O Milli-Q så stofindhold svarer til standarder.

Er der tegn på organikfase i vandprøverne tilsættes en passende mængde acetonitrille (alt afvejes), og der omrystes inden centrifugering.

**Jordprøver:**

Afvej ca. 10 g prøve i et dramglas. Tilsæt 10 ml 50:50 acetonitrille og H<sub>2</sub>O Milli-Q og vej igen. prøven rystes 2 min i hånden. Prøven centrifugeres og derefter injiceres der fra supernatanten.

Er der meget organik i jordprøven, ekstraheres prøven med 75:25 acetonitrille og H<sub>2</sub>O.

**3. Retentionstid**

Phenol:	3,1 min.
PNF:	3,6 min.
o-Cresol:	4,5 min.
MCPA:	6,7 min.
Cl-Cresol:	8,2 min.
Benzen:	8,8 min.
TCE:	12,0 min.
Toluen:	12,6 min.
4,6-DiCl-Cresol:	12,8 min.
MP-3:	13,4 min.
FYF:	14,0 min.
Xylen:	14,3 min.
EP-3:	14,9 min.

Verifikation af forbindelserne foretages ved hjælp af UV-scan.

**4. Beregninger**

Ekstern standard metode.

Detektionsgrænse ca. 0,1 ppm

Chromatogram af standardblanding

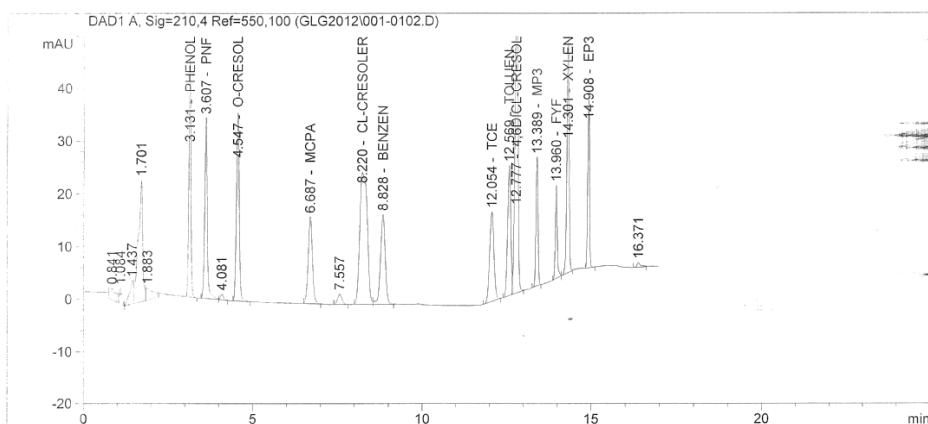
```

=====
Injection Date   : 12/20/2004 7:45:10 AM      Seq. Line   :    1
Sample Name     : STD                        Location    : Vial 1
Acq. Operator   : BOR                       Inj         :    2
                                           Inj Volume  : 100 µl

Sequence File   : C:\HPCHEM\2\SEQUENCE\MARIE\GLGRUND.S
Acq. Method     : C:\HPCHEM\2\METHODS\MARIE\GLGRUND.M
Last changed    : 12/20/2004 6:13:56 AM by BOR
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\MARIE\GLGRUND.M
Last changed    : 12/20/2004 8:17:08 AM by BOR
                  (modified after loading)

BESTEMMELSE AF URENHEDER I PRV. FRA GL. GRUND
KOLONNE         VACOSIL m/LUNA FORKOLONNE
SOLVENT         A=10% BUFFER pH=2,5
                  B=CH3CN
=====

```



=====

External Standard Report

=====

```

Sorted By       :      Signal
Calib. Data Modified : 12/20/2004 8:17:06 AM
Multiplier      :      1.0000
Dilution        :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: DAD1 A, Sig=210,4 Ref=550,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [PPM]	Grp	Name
3.131	BP	189.33467	4.01406e-3	7.60000e-1		PHENOL
3.607	BB	184.94185	4.21754e-3	7.80000e-1		PNF
4.547	BP	206.41013	3.48820e-3	7.20000e-1		O-CRESOL
6.687	BB	141.26411	5.16763e-3	7.30000e-1		MCPA
8.220	BV	385.15552	3.86857e-3	1.49000		CL-CRESOLER
8.828	VB	167.57271	7.28042e-3	1.22000		BENZEN
12.054	PB	152.48146	9.05028e-3	1.38000		TCE
12.569	BV	166.18040	5.65650e-3	9.40000e-1		TOLUEN
12.777	VB	387.64227	1.90898e-3	7.40000e-1		4,6DICL-CRESOL
13.389	BP	102.18486	7.14392e-3	7.30000e-1		MP3
13.960	PV	71.18021	2.17757e-2	1.55000		FYF
14.301	VV	210.44911	5.84464e-3	1.23000		XYLEN
14.908	BB	117.83719	7.21334e-3	8.50000e-1		EP3

Totals : 13.12000

Results obtained with enhanced integrator!  
1 Warnings or Errors :

MARIE 12/20/2004 8:17:10 AM BOR

Page 1 of 2

# 1 Analyseresultater

## 1.1 Sedimentanalyser (koncentrationer i mg/kg)

	MP2-syre	MP1	EP2-syre	EP1	MCPA	4-Cl-kresol	PNF	E-Sulfotep	Malathion	MAP3	EAP3	Paraoxon	MP3	EP3
Start sediment	9.0	1.2	22	<0.2	2.7	241	49	240	270	<1	<1	<1	675	8740
Start sediment	10	1.1	24	<0.2	2.7	356	56	195	214	<1	<1	<1	551	6770
Start sediment	8.9	0.70	23	<0.2	2.6	405	64	248	284	<1	<1	<1	594	8310
Start sediment (gennemsnit)	9.2	1.0	23	<0.2	2.7	334	57	228	256	<1	<1	<1	607	7940
Kontrol 1	1.2	0.20	3.8	1.1	0.20	25	7.6	28	33	<1	<1	<1	85	1150
5 mg mikrojern/g sed. (3 uger)	2.5	0.70	5.2	3.4	1.3	30	2.6	32	32	<1	<1	<1	57	1020
5 mg nanojern/g sed. (3 uger)	1.7	0.60	4.4	2.1	0.90	22	2.7	24	22	<1	<1	<1	25	710
5 mg spånejern/g sed. (3 uger)	2.0	0.50	4.8	1.2	0.60	31	1.0	25	30	<1	<1	<1	71	950
Kontrol 2	3.0	0.30	8.4	5.2	0.50	127	16	118	130	<1	<1	<1	340	4240
5 mg mikrojern/g sed. (8 uger)	2.5	0.40	7.6	2.9	1.3	78	5.0	96	107	12	57	<1	217	3300
5 mg nanojern/g sed. (8 uger)	2.3	0.50	8.1	2.7	1.2	124	6.9	123	121	41	237	<1	188	3800
5 mg spånejern/g sed. (8 uger)	2.7	0.80	7.8	1.9	0.70	106	1.1	142	155	12	69	<1	380	4920
50 mg mikrojern/g sed. (2 uger)	6.5	1.0	36	<0.2	0.30	67	2.5	79	10	5.0	2540	<1	<1	<1
50 mg nanojern/g sed. (2 uger)	3.0	1.2	5.4	<0.2	3.9	46	2.9	43	12	60	1260	<1	<1	180
50 mg spånejern/g sed. (2 uger)	6.4	0.70	24	<0.2	2.3	43	2.7	58	34	60	1840	<1	<1	13
Kontrol 3	1.8	0.40	5.7	1.4	0.30	42	10	35	45	<1	<1	<1	114	1390
0.5 mg mikrojern/g sed. (13 uger)	1.7	<0.2	4.8	1.4	0.30	41	9.2	76	86	<1	<1	<1	93	1198
0.5 mg nanojern/g sed. (13 uger)	1.8	0.37	5.6	1.2	0.30	34	8.2	21	26	<1	<1	<1	65	930
0.5 mg spånejern/g sed. (13 uger)	1.9	0.40	4.2	3.1	0.40	24	7.5	18	21	<1	<1	<1	54	695
5 mg mikrojern/g sed. (13 uger)	1.9	0.60	6.6	1.7	0.40	38	6.2	42	41	<1	58	<1	52	1320
5 mg nanojern/g sed. (13 uger)	2.5	0.60	7.9	1.5	0.50	52	2.0	49	61	<1	<1	<1	151	2030
5 mg spånejern/g sed. (13 uger)	3.7	0.80	27	<0.2	0.70	28	2.1	25	<1	10	1000	<0.1	<1	<1
50 mg mikrojern/g sed. (5 uger)	3.3	2.2	6.5	<0.2	0.70	19	2.7	18	<1	8.0	720	<0.1	<1	<1
50 mg nanojern/g sed. (5 uger)	5.6	0.30	30	<0.2	1.0	18	2.0	25	<1	8.0	890	<0.1	<1	<1
50 mg spånejern/g sed. (5 uger)	5.7	4.1	47	4.1	1.0	137	3.9	55	<1	<0.1	2120	<0.1	<1	<1
Kolonne med mikrojern	4.5	2.2	75	3.3	0.30	125	3.8	74	<1	<0.1	2590	<0.1	<1	<1
Kolonne med mikrojern (gns.)	5.1	3.2	61	3.7	0.65	131	3.9	65	<1	<0.1	2355	<0.1	<1	<1
Kolonne med spånejern	5.8	1.3	106	2.5	0.70	100	3.1	51	<1	<0.1	2430	<0.1	<1	<1
Kolonne med spånejern (gns.)	4.8	0.60	104	1.0	0.70	101	1.6	63	<1	<0.1	2100	<0.1	<1	<1
Kolonne med spånejern (gns.)	5.3	1.0	105	1.8	0.70	101	2.4	57	<1	<0.1	2265	<0.1	<1	<1
Kolonne med nanojern	4.6	0.40	17	<0.2	0.60	254	12	159	169	<0.1	71	<0.1	395	6120
Kolonne med nanojern (gns.)	0.90	0.40	21	<0.2	0.40	273	13	162	195	<1	<1	<0.1	442	7150
Kolonne med nanojern (gns.)	2.8	0.40	19	<0.2	0.50	263	12	161	182	<1	36	<0.1	419	6635
Kontrolkolonne	0.70	0.20	21	<0.2	0.80	221	28	133	151	<1	<1	<0.1	461	5940
Kontrolkolonne	1.0	0.30	22	<0.2	0.90	236	34	107	129	<1	<1	<0.1	385	5340
Kontrolkolonne (gns.)	0.85	0.25	21	<0.2	0.85	229	31	120	140	<1	1.0	<0.1	423	5640



## 1.2 Vandanalyser (koncentrationer i mg/l)

	MP2-syre	MP1	EP2-syre	EP1	E-OOPS	M-OOSFS	EEM-OOSFS	MME-OOSFS	MCPA	4-Cl-kresol	PNF	E-Sulfotep	Malathion	MAP3	EAP3	Paraoxon	MP3	EP3
Kontrol 1	8.0	1.6	18	0.80	9.7	55	5.4	0.80	2.0	48	27	0.20	1.0	<0.1	0.10	0.30	2.9	6.8
5 mg mikrojern/g sed. (3 uger)	12	2.2	18	0.56	10	54	6.0	0.90	3.4	45	8.0	0.20	0.30	0.40	1.1	<0.1	1.6	4.2
5 mg nanojern/g sed. (3 uger)	7.6	2.0	13	0.80	9.7	52	6.0	0.90	3.2	42	8.8	0.20	0.60	4.7	7.0	0.10	1.1	5.2
5 mg spånejern/g sed. (3 uger)	5.2	0.60	14	2.7	10	55	5.3	0.80	1.5	49	24	0.20	1.6	<0.1	<0.1	0.30	2.8	6.3
Kontrol 2	5.0	1.1	8.3	2.8	9.4	55	4.7	0.70	1.9	50	30	0.10	1.4	<0.1	<0.1	0.30	2.9	6.8
5 mg mikrojern/g sed. (8 uger)	5.7	1.3	8.0	<0.2	10	56	5.3	0.80	1.4	50	11	0.10	1.4	1.9	2.6	0.10	2.4	6.0
5 mg nanojern/g sed. (8 uger)	5.5	1.6	7.8	0.70	9.9	58	4.6	0.80	2.6	50	6.7	0.10	1.2	15	16	0.20	1.6	5.6
5 mg spånejern/g sed. (8 uger)	4.2	1.1	7.7	<0.2	9.0	55	4.3	0.70	1.4	52	23	0.10	1.4	<0.1	<0.1	0.30	2.8	6.1
50 mg mikrojern/g sed. (2 uger)	16	4.4	23	2.7	13	50	6.2	0.80	3.0	50	<0.1	0.20	<0.1	34	170	0.30	<0.1	0.80
50 mg nanojern/g sed. (2 uger)	12	5.0	15	0.80	14	61	8.6	1.1	1.9	44	0.31	1.3	<0.1	61	230	0.70	<0.1	5.5
50 mg spånejern/g sed. (2 uger)	16	1.8	24	0.70	9.1	57	3.7	0.70	0.70	41	<0.1	0.30	<0.1	46	120	0.40	<0.1	0.70
Kontrol 3	7.9	1.1	22	4.8	11	60	6.0	0.90	1.9	52	32	0.40	2.1	<0.1	<0.1	0.30	4.2	28
0.5 mg mikrojern/g sed. (13 uger)	7.5	0.40	19	5.3	11	59	5.7	0.90	1.7	53	28	0.20	1.7	<0.1	<0.1	0.20	3.4	13
0.5 mg nanojern/g sed. (13 uger)	8.1	0.90	22	4.6	11	60	5.9	0.90	1.8	53	26	0.20	1.8	<0.1	<0.1	0.20	3.4	18
0.5 mg spånejern/g sed. (13 uger)	9.4	0.90	19	13	10	57	5.6	0.90	2.2	51	34	0.30	1.6	<0.1	<0.1	0.30	2.9	8.3
5 mg mikrojern/g sed. (13 uger)	9.1	0.90	26	2.0	12	60	6.5	1.0	1.7	50	18	0.50	2.0	<0.1	0.20	<0.1	3.6	31
5 mg nanojern/g sed. (13 uger)	8.4	2.0	22	3.3	12	61	6.9	1.0	3.2	52	11	0.50	1.8	1.5	2.3	<0.1	1.9	28
5 mg spånejern/g sed. (13 uger)	8.6	1.2	23	2.3	11	57	6.6	0.90	1.6	50	24	0.50	2.0	<0.1	<0.1	0.20	4.3	34
50 mg mikrojern/g sed. (5 uger)	15	4.6	30	3.2	11	26	4.5	0.40	4.0	43	<0.1	<0.1	<0.1	7.6	110	0.20	<0.1	0.30
50 mg nanojern/g sed. (5 uger)	16	12	19	2.2	9.1	21	4.4	0.40	4.2	35	<0.1	0.20	<0.1	13	180	<0.1	<0.1	<0.1
50 mg spånejern/g sed. (5 uger)	14	2.6	27	2.5	10	47	4.3	0.70	2.0	45	<0.1	<0.1	<0.1	28	100	0.40	<0.1	0.50
Kolonner med mikrojern	27	11	186	20	22.0	2.4	12.0	0.10	7.8	110	<0.1	0.20	<0.1	<0.1	69	<0.1	<0.1	<0.1
Kolonner med spånejern	24	0.40	105	1.9	8.1	65	1.8	0.50	6.7	70	79	<0.1	1.9	<0.1	<0.1	0.30	3.6	1.8
Kolonner med nanojern	11	3.4	40	5.3	7.8	17	5.8	0.40	2.5	33	3.1	0.50	<0.1	1	69	<0.1	<0.1	0.20
Kontrolkolonne	30	0.60	80	2.6	10	69	2.4	0.60	8.8	74	24	<0.1	1.2	0.40	0.70	0.20	2.1	5.0

### 1.3 Udregnede koncentrationer i mg for ét kg prøve

	MP2-syre	MP1	EP2-syre	EP1	E-OOPS	M-OOSPS	EEM-OOSPS	MME-OOSPS	MCPA	4-Cl-kresol	PNF	E-Sulfotep	Malathion	MAP3	EAP3	Paraoxon	MP3	EP3
Start sediment	9.0	1.2	22	<0.2					2.7	241	49	240	270.0	<1	<1	<1	675.0	8740
Start sediment	9.6	1.1	24	<0.2					2.7	356	56	195	214.0	<1	<1	<1	551.0	6770
Start sediment	8.9	0.70	23	<0.2					2.6	405	64	248	284	<1	<1	<1	594	8310
Start sediment (gennemsnit)	9.2	1.0	23	<0.2					2.7	334	57	228	256	<1	<1	<1	607	7940
Kontrol 1	6.3	1.3	14	0.73	7.3	41	4.1	0.60	1.6	43	22	7.2	9.0	<1	<1	<1	23	293
5 mg mikrojern/g sed. (3 uger)	9.4	1.8	15	1.3	7.5	41	4.5	0.68	2.9	41	6.7	8.2	<1	<1	<1	<1	15	258
5 mg nanojern/g sed. (3 uger)	6.1	1.7	11	0.98	7.3	39	4.5	0.68	2.6	37	7.3	6.2	6.0	3.5	5.3	<1	7.1	181
5 mg spånejern/g sed. (3 uger)	4.4	0.58	11	2.3	7.5	41	4.0	0.60	1.3	44	18	6.4	8.7	<1	<1	<1	20	242
Kontrol 2	4.5	0.90	8.3	3.4	7.1	41	3.5	0.53	1.6	69	27	30	34	<1	<1	<1	87	1065
5 mg mikrojern/g sed. (8 uger)	4.9	1.1	7.9	0.73	7.5	42	4.0	0.60	1.4	57	9.7	24	28	4.4	16	<1	56	830
5 mg nanojern/g sed. (8 uger)	4.7	1.3	7.9	1.2	7.4	44	3.5	0.60	2.3	69	6.8	31	31	22	71	<1	48	954
5 mg spånejern/g sed. (8 uger)	3.8	1.0	7.7	0.48	6.8	41	3.2	0.53	1.2	65	18	36	40	3.0	17	<1	97	1235
50 mg mikrojern/g sed. (2 uger)	14	3.6	27	2.0	9.8	38	4.7	0.60	2.3	54	0.6	20	2.5	27	763	<1	<1	<1
50 mg nanojern/g sed. (2 uger)	9.5	4.1	12	<1	11	46	6.5	0.83	2.4	45	1.0	12	3.0	61	488	<1	<1	49
50 mg spånejern/g sed. (2 uger)	14	1.5	24	<1	6.8	43	2.8	0.53	1.1	41	0.7	15	8.5	50	550	<1	<1	3.8
Kontrol 3	6.4	0.93	18	4.0	8.3	45	4.5	0.68	1.5	50	27	9.1	13	<1	<1	<1	32	369
0.5 mg mikrojern/g sed. (13 uger)	6.1	<1	16	4.3	8.3	44	4.3	0.68	1.4	50	23	19	23	<1	<1	<1	26	309
0.5 mg nanojern/g sed. (13 uger)	6.5	0.77	18	3.8	8.3	45	4.4	0.68	1.4	48	21	5.4	7.9	<1	<1	<1	19	246
0.5 mg spånejern/g sed. (13 uger)	7.5	0.78	15	10	7.5	43	4.2	0.68	1.8	44	27	4.7	<1	<1	<1	<1	16	180
5 mg mikrojern/g sed. (13 uger)	6.8	0.68	20	1.5	9.0	45	4.9	0.75	1.3	38	13	0.38	1.5	<1	<1	<1	2.7	23
5 mg nanojern/g sed. (13 uger)	6.8	1.65	18	2.9	9.0	46	5.2	0.75	2.5	49	9.9	11	12	1.1	16	<1	14	351
5 mg spånejern/g sed. (13 uger)	7.1	1.1	20	2.1	8.3	43	5.0	0.68	1.3	51	19	1.3	17	<1	<1	<1	41	533
50 mg mikrojern/g sed. (5 uger)	12	3.7	29	2.4	8.3	20	3.4	0.30	3.2	39	0.5	6.3	<1	8.2	333	0.15	<1	<1
50 mg nanojern/g sed. (5 uger)	13	9.9	16	1.7	6.8	16	3.3	0.30	3.3	31	0.7	4.7	<1	12	315	<0.1	<1	<1
50 mg spånejern/g sed. (5 uger)	12	2.0	28	1.9	7.5	35	3.2	0.53	1.8	38	0.5	6.3	<1	23	298	0.30	<1	<1
Kolonne med mikrojern	9.6	4.8	86	6.9	4.4	0.48	2.4	0.02	2.1	127	3.1	52	<1	<1	1898	<0.1	<1	<1
Kolonne med spånejern	8.9	0.84	105	1.8	1.6	13	0.36	0.10	1.9	95	18	46	<1	<1	1812	<0.1	<1	<1
Kolonne med nanojern	4.4	1.0	23	1.1	1.6	3.4	1.2	0.08	<1	217	10	129	146	<1	43	<0.1	335	5308
Kontrollkolonne	6.6	0.32	33	<1	1.9	14	0.48	0.12	2.4	198	30	96	112	<1	<1	<0.1	339	4513